

**Untersuchungen über
den Einfluss nichtabsorbierender Salze auf das
Absorptionsspektrum des Violurations**

Inaugural=Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

SOPHIE BARGMANN=GOLDBERG

von Winterthur

Begutachtet von Prof. Dr. K. Clusius

Zürich 1949

Buchdruckerei Jak. Villiger & Cie., Wädenswil



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507221_0025

**Untersuchungen über
den Einfluss nichtabsorbierender Salze auf das
Absorptionsspektrum des Violurations**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

SOPHIE BARGMANN-GOLDBERG

von Winterthur

Begutachtet von Prof. Dr. K. Clusius

Zürich 1949

Buchdruckerei Jak. Villiger & Cie., Wädenswil



Ich möchte auch an dieser Stelle meines verehrten Lehrers, Professor *Hans v. Halban*, gedenken, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Untersuchung ausgeführt worden ist und der diese Arbeit wie mein Studium überhaupt durch sein stetes Interesse und seine unermüdliche Hilfsbereitschaft entscheidend gefördert hat.

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL:

A. Einleitung	7
B. Diskussion der Resultate	14
1. Das Spektrum des einwertigen Violurations	14
2. Das Spektrum des einwertigen Violurations bei Zusatz einwertiger Kationen	16
3. Das Spektrum des einwertigen Violurations bei Zusatz zweiwertiger Kationen	20
4. Das Spektrum des zweiwertigen Violurations	22
5. Das Spektrum des zweiwertigen Violurations bei Zusatz nichtabsorbierender Salze	26
6. Das Spektrum des Diphenylviolurats in wässriger Lösung, mit Salzzusatz und in Dioxan	31
7. Das Spektrum der Violursäure bei Zusatz nichtabsorb. Salze	33
8. Reproduzierbarkeit des Violuratspektrums	34
9. Zeiteffekt bei Violuratlösungen	35
a) bei gewöhnlicher Temperatur	35
b) bei erhöhter Temperatur in Pufferlösung	37
C. Versuch einer Auswertung der vorliegenden Ergebnisse	42

EXPERIMENTELLER TEIL:

I. Materialien	49
II. Zur Methodik	50

Theoretischer Teil

A. Einleitung

Die Tatsache, dass sich in einer elektrisch leitenden Lösung dauernd freie Ionen in erheblicher Menge befinden, wurde zuerst von *Svante Arrhenius* 1887 klar erkannt. Um das osmotische Verhalten von Elektrolyten zu erklären, genügte offenbar die Annahme, dass sich Ionen in Lösung ebenso wie neutrale Partikel verhalten und den Gasgesetzen gehorchen. Umgekehrt konnte man nun aus osmotischen Daten den Dissoziationsgrad bestimmen. Da dieser sich als konzentrationsabhängig erwies und für alle Elektrolyte bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert zustrebt, konnten auch andere konzentrationsabhängige Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, das Löslichkeitsprodukt, der Einfluss zugesetzter Elektrolyte zu einer Bestimmung des Dissoziationsgrades herangezogen werden. Unter der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen undissoziierten Molekülen und freien Ionen liess sich das Massenwirkungsgesetz anwenden, das zum *Ostwald'schen* Verdünnungsgesetz führte. Dieses Gesetz gab zwar brauchbare Werte für schwache Elektrolyte, die Dissoziationskonstante zeigte jedoch bei starken Elektrolyten, das heisst solchen, die schon in nicht sehr verdünnter Lösung als weitgehend dissoziiert zu betrachten sind, einen Konzentrationsgang; ausserdem stimmten die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Dissoziationsgrade auch bei geringer Konzentration nicht miteinander überein.

Infolgedessen erschien es notwendig, für starke Elektrolyte eine Zusatzannahme einzuführen. Wesentlich an ihr ist die Berücksichtigung der elektrischen Felder der Ionen in Lösung. Demnach werden elektrostatische Kräfte wirksam, die notwendigerweise die exakte Gültigkeit des MWG verhindern und es plausibel erscheinen lassen, dass der Aktivitätskoeffizient — die

an der Konzentration anzubringende Korrektur — bei osmotischen und Leitfähigkeitsmessungen einen verschiedenen Wert annimmt.

Ein entscheidender Fortschritt wurde aber erst erzielt, als die Annahme praktisch vollständiger Dissoziation starker Elektrolyte bei allen Konzentrationen eingeführt wurde. Dadurch trat die Bedeutung des MWG für starke Elektrolyte in den Hintergrund. Schon *Sutherland* hatte 1902 diese Annahme gemacht. Er versuchte, die Abweichungen der Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen von dem Werte Λ_{∞} (Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) durch erhöhte elektrische Reibung der Ionen bei zunehmender Konzentration zu erklären. Diese Deutung wurde aber durch die moderne Theorie widerlegt.

*Bjerrum*² und *Hantzsch* wiesen nach, dass der molekulare Extinktionskoeffizient von Lösungen starker Elektrolyte sich häufig in einem Konzentrationsbereich nicht mehr ändert, das *Beer'sche* Gesetz also gilt, in dem die osmotischen und konduktometrischen Eigenschaften noch durchaus nachweisbare Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Da die Annahme, dass bei allen starken Elektrolyten — Salzen, Säuren und Basen — Ion und undissoziiertes Molekül genau, das heisst quantitativ, das gleiche Absorptionsspektrum haben, von vorneherein ausserordentlich unwahrscheinlich schien, schloss *Bjerrum* auf praktisch vollständige Dissoziation in solchen Lösungen. Diese Hypothese war schon früher aufgestellt worden, vor allem von *van Laar*, der auch die Bedeutung der starken elektrostatischen Felder der Ionen in Lösungen klar erkannt hatte. Auf Grund dieser Voraussetzungen versuchten *Bjerrum* und *van Laar* eine Deutung der bei starken Elektrolyten auftretenden Anomalien mit Hilfe der interionischen Kräfte.

P. Hertz versuchte 1912, die Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei wachsender Konzentration mit Hilfe der Uebertragung gaskinetischer Ueberlegungen auf Lösungen unter Berücksichtigung der Coulomb'schen Kräfte zu berechnen. Dieser Versuch war jedoch nicht sehr erfolgreich und auch theoretisch anfechtbar.

Im gleichen Jahre gelangte *Milner* zu quantitativen Ergebnissen für den Einfluss der interionischen Kräfte auf den osmo-

tischen Druck. Seine Theorie ist derjenigen *Debye's* verwandt, jedoch komplizierter.

Ghosh, dessen Arbeiten in den Jahren 1918—1921 erschienen, ging bei seinen Berechnungen für die Energie einer Elektrolytlösung von einer Ionenordnung aus, die der eines Iongitters in einem Kristall analog sein soll. Diese Annahme kann aber prinzipiell nicht zutreffen, da in den Ausdruck für den mittleren Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen in Lösung die Temperatur eingehen muss.

Wenn *Ghosh* trotzdem für viele Elektrolyte die richtige Größenordnung erhielt, so ist das ein zufälliges Ergebnis. Für hohe Verdünnung werden seine Resultate auch nicht bestätigt.

In der Folge war es die *Milner — Debye — Hückel'sche* Theorie und ihre Erweiterung durch *Onsager*, die den Erscheinungen am besten gerecht wurde. Jedoch haben die von diesen Forschern entwickelten Gleichungen nur als Grenzzesetze für hochverdünnte wässrige Lösungen Gültigkeit, da sie vereinfachende Annahmen (punktförmige Ladung der Ionen, elektrische Energie <Energie der Temperaturbewegung etc.) enthalten. Schon in mässig konzentrierten Lösungen treten aber starke Abweichungen auf. Das gleiche gilt für Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante, auch bei geringen Konzentrationen, was ohne weiteres verständlich ist, da der Zustand einer verdünnten Lösung in einem solchen Lösungsmittel dem höher konzentrierter wässriger Lösungen vergleichbar wird. In beiden Fällen trifft die Annahme praktisch völliger Dissoziation nicht mehr zu.

Um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, stellte *Bjerrum*³ die Hypothese auf, dass bei mittleren Konzentrationen eine bestimmte, berechenbare Wahrscheinlichkeit für eine starke Annäherung entgegengesetzt geladener Ionen besteht, die in der *Debye - Hückel'schen* Theorie nicht berücksichtigt ist. Zunächst willkürlich wird eine obere Grenze für den Abstand der beiden Ionen festgelegt, unterhalb derer die Teilchen als «assoziert» bezeichnet werden. Die obere Grenze für den Ionenabstand bei den «assozierten Ionenpaaren» wird dort angenommen, wo die *Boltzmann'sche* Wahrscheinlichkeitsfunktion dafür, ein Ion der Sorte *i* in einem Abstand zwischen *r* und *r + dr* von ei-

nem Ion der Sorte j zu finden, ein Minimum hat. Es werden alle Entfernungen $\langle r_{\min}$ zugelassen, der Effekt also nicht als diskontinuierlich angesehen. Dennoch lässt sich nach *Bjerrum* das MWG anwenden, falls man passende Aktivitäten einführt und in erster Näherung nur Assoziante von zwei Ionen berücksichtigt, was für wässrige Lösungen erlaubt ist. Die Bildung solcher Ionenpaare sollte aber nur von geringer deformierender Wirkung auf die Ionen, das heisst auf ihre Elektronenhülle, sein im Gegensatz zur Bildung von homöopolaren Molekülen: hier tritt eine starke Deformation auf, wie schon die Aenderung der Lichtabsorption zeigt.

Damit wurde in erweitertem Sinne die Annahme einer unvollständigen Dissoziation wieder aufgenommen. Die These von der Assoziation konnte durch viele experimentelle Befunde bestätigt werden, resp. zu deren Deutung dienen. *Kraus* und Mitarbeiter^{1, 5, 11, 12, 18} hatten in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante, in denen nur geringe Dissoziation angenommen werden kann, die Abstände zwischen den positiven und negativen Ladungszentren auf Grund von Dipolmessungen weit grösser gefunden als für homöopolare Moleküle, sodass die Annahme von assoziierten Ionenpaaren nahe lag. Auf Grund von optischen Messungen kamen *Fajans*⁹ einerseits, *v. Halban*⁸ andererseits zum gleichen Schluss. *Fajans* und Mitarbeiter stellten in wässrigen Elektrolytlösungen bei Konzentrierung eine Verminderung der Refraktion fest, die durch Deformation der Elektronenbahnen gedeutet wurde. Die Refraktion ist ein Mass für die Deformierbarkeit, ihre Abnahme bedeutet eine Verfestigung der Elektronenbindung. Mit erfolgter Deformation nimmt die Deformierbarkeit ab. Die Ursache der Deformation, die sich in der Refraktionsänderung zeigt, wird in einem Starkeffekt bei grosser Annäherung entgegengesetzt geladener Ionen gesehen, die zur Bildung von Assoziaten ohne Zwischenlagerung von Wassermolekülen führt. Auch Lösungsmittelleffekte finden auf diese Weise ihre Deutung, vorausgesetzt, dass es sich um Dipollösungsmittel handelt.

V. Halban und Mitarbeiter⁸ fanden bei Untersuchungen der Lichtabsorption von Anionen analog zu deutende Erscheinungen. So zeigte sich bei den Absorptionsspektren des Nitrat-

Pikrat-, Dinitrophenolat- und Nitritions in einer konzentrierten wässerigen Lösung nichtabsorbierender Salze eine unverkennbare Abhängigkeit von dem zugesetzten Kation, während der Einfluss des Anions sekundärer Natur ist. Bei der Nitrations lässt sich beispielsweise zu einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration eine geringere CaCl_2 -Konzentration finden, deren Zusatz zu einer verdünnten Nitratlösung das gleiche Absorptionsspektrum ergibt. Der umgekehrte Fall — Zuordnung zweier verschieden konzentrierter Anionenlösungen mit verschiedenem Kation — ist jedoch nicht möglich. Besonders eindringlich erscheinen in diesem Zusammenhang die Ergebnisse von *H. Schaumann*²⁶, die an festen Nitraten die gleiche Kationenabhängigkeit bei den Absorptionsspektren konstatierte. Bei einem Ionengitter steht es aber ausser Frage, dass es sich um Coulombkräfte handelt. Da ausserdem bei Änderung der Kationenkonzentration in wässerigen Lösungen in einzelnen Fällen ein gemeinsamer Schnittpunkt nachgewiesen werden konnte, lag als zwanglose Deutung die Bildung diskreter Teilchen nahe, obwohl keineswegs der ganze optische Effekt — Veränderung der Lage der Absorptionsbanden — allein auf diese Ursache zurückgeführt wird. Pikrate in einem Lösungsmittel mit kleiner DK wie Dioxan, in dem also sicherlich keine oder nur geringe Dissoziation auftritt, zeigen eine durchaus gleichsinnige Veränderung des Spektrums wie die Pikrate in wässriger Lösung mit Salzzusätzen, dagegen einen wesentlichen Unterschied zu undissoziierter Pikrinsäure in HCl , in der sie sicher als Molekül vorliegt^{24, 29}. Die Messungen von *Kraus* und *Geddes*¹² ergeben gleichfalls die Unmöglichkeit, Pikrate in undissoziiertem Zustand als homöopolare Moleküle aufzufassen. Die in die Augen springende Gleichartigkeit der Absorptionsspektren von Pikraten mit Salzzusatz in wässerigen Lösungen und von verdünnten Pikratlösungen in Lösungsmitteln mit kleiner DK drängt den Schluss auf, dass es sich in beiden Fällen um die gleiche Art von Kräften handeln muss. Dass ein direkter Parallismus zwischen den refraktometrischen Ergebnissen von *Fajans* und den absorptiometrischen von *v. Halban* nicht in Erscheinung tritt, erklärt sich ohne weiteres, da die Lichtabsorption die Energiedifferenz zweier Quantenbahnen ausdrückt, während die refraktometri-

schen Daten nur die Aenderung eines Energieniveaus enthalten. Ueber die Deformation der höheren Quantenbahnen ist aber von vorneherein nichts auszusagen.

Fajans und *v. Halban* gehen also beide über die *Bjerrum*'sche Hypothese hinaus, indem sie einen diskontinuierlichen Effekt durch Bildung definierter «Ionen-Moleküle» in konzentrierten wässerigen Lösungen annehmen.

Im Gegensatz zu den zuletzt skizzierten Anschauungen nimmt *Kortuem*²⁰ den Standpunkt ein, dass in verdünnten und mässig konzentrierten wässerigen Lösungen starker Elektrolyte im allgemeinen praktisch vollständige Dissoziation vorliegt. Für dipollose Lösungsmittel hingegen, also solche mit kleiner DK, muss auf irgend eine Weise ein undissoziierter Anteil angenommen werden. Auch *Kortuem* teilt die schon von *v. Halban* vertretene und durch seine Untersuchungen gestützte Auffassung, dass es sich hier um eine in erster Linie durch elektrostatische Anziehungskräfte hervorgerufene Bildung neuer Teilchen und zwar um Bildung von Ionendipolen handelt. Die Unterscheidung zwischen «Ionendipolen» und «assoziierten Ionenpaaren», die von *Kortuem* betont wird, ist an sich berechtigt, bisher aber in der Literatur nicht allgemein getroffen worden. Unter «assoziierten Ionenpaaren» versteht *Kortuem* solche Aggregate, bei denen sich zwischen Kation und Anion eine Solvathülle befindet; bei den «Ionendipolen» treten die beiden Ionen in unmittelbaren Kontakt. Bei *Fajans*⁹ und *v. Halban*¹³ ist, ohne dass es überall hervorgehoben würde, von letzteren die Rede. Dort heisst es wörtlich¹³: «In derartigen «Ionen-Molekülen» wird sich das Anion in einem Zustand befinden, der dem im Kristallgitter des wasserfreien Salzes jedenfalls näher steht als dem des «freien» hydratisierten Ions in verdünnter Lösung.» *Kortuem* hält die Bildung von Ionendipolen in wässriger Lösung im allgemeinen für unwahrscheinlich. Als Ursache der Salzeffekte werden von ihm in erster Linie Ion-Lösungsmittelkräfte angesehen, die auf *van der Waals*'sche Kräfte (Richt-, Induktions-, Dispersionskräfte) zurückzuführen sind. In sehr verdünnten Lösungen, also im Gebiete der optischen Konstanz, stellt sich ein Solvatationsgleichgewicht ein, das bei Verdünnung wie bei Erhöhung der gesamten molaren Konzentration infolge Aenderung der Solva-

tationsenergien gestört wird. Diese Störung äussert sich optisch in Veränderungen des Spektrums. Bei grossen organischen Molekülen wird sogar Ionenmicellenbildung, also Aneinanderlagerung von gleichgeladenen Ionen, unter dem Einfluss der Dispersionskräfte angenommen. Was allerdings das Nitration anlangt, so steht auch *Kortuem*²¹ auf dem Standpunkt, dass es sich hier weitgehend um einen Kationeneffekt und sehr wahrscheinlich um die Bildung von Ionendipolen handelt.

Die vorliegende Arbeit bringt weiteres Material, das den dominierenden Einfluss der Kationen, wenigstens für einen Bereich des untersuchten Spektrums, bestätigt.

B. Diskussion der Resultate*

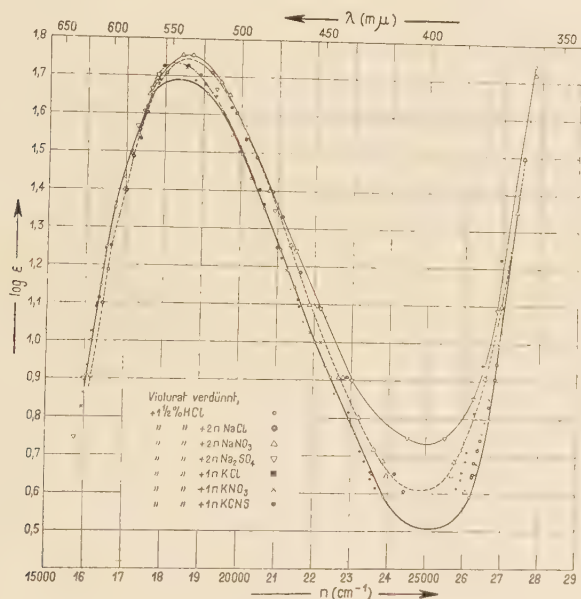
1. Das Spektrum des einwertigen Violurations.

Zur Untersuchung solcher Salzeffekte schien das Violuration besonders geeignet. Wie schon *v. Halban* und *Eisenbrand*⁸ zeigen konnten, wird die im Sichtbaren gelegene Absorptionsbande einer Ammoniumvioluratlösung durch Zusatz von viel CaCl_2 in gleicher Weise wie die Ultraviolettbande des Nitrations verschoben, was eine ähnliche Deutung durch assoziierte Ionenpaare nahelegte. Die grosse Farbmännigfaltigkeit der besonders von *Hantzsch* u. Mitarbeitern^{15, 16, 19} sowie vielen andern^{4, 6, 7, 17, 22, 25} sorgfältig untersuchten festen und gelösten Salze der Violursäure und ihrer Substitutionsprodukte machte ebenfalls eine leichte Beeinflussbarkeit des Lösungsspektrums durch Neutralsalze wahrscheinlich. Diese Annahme bestätigte sich auch, insbesondere für den Zusatz mehrwertiger Kationen und für die sichtbare Absorptionsbande, während einwertige Ionen nur einen relativ geringen Effekt bewirken; die im mittleren Ultraviolett gelegene Bande ist wesentlich unempfindlicher und unterscheidet sich teilweise auch prinzipiell durch die Art der erlittenen Veränderung.

Da die Violursäure ein schwacher Elektrolyt ist ($K \approx 2 \cdot 10^{-5}$) und daher auch in einer Lösung aus äquivalenten Mengen von Säure und Alkali noch undissoziierte Violursäure enthalten ist, wurde zunächst überschüssiges Alkali zugesetzt, um so das Spektrum des Violurats rein zu erhalten. Es zeigte sich aber eine starke p_H -Abhängigkeit des Spektrums in alkalischem Mi-

*) Vor Beginn der vorliegenden Arbeit führte Frau Dr. Bauer-von Redlich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich über das Verhalten der Violursäure und der Violurate bei Salzzusatz Vorversuche durch. Diese lieferten wertvolle Aufschlüsse, und ich möchte ihr auch an dieser Stelle für die Ueberlassung ihrer Resultate herzlich danken.

lieu. Die Violursäure ist nämlich fähig, zweiwertige Salze zu bilden, und offenbar beginnt die Dissoziation des zweiten Protons schon bei einem relativ niedrigen p_H , wie wir durch spätere Versuche wahrscheinlich machen konnten. So ergab sich die Notwendigkeit, Säure zuzusetzen, wodurch die Bildung von zweiwertigen Violurationen verhindert wurde. Hingegen befand sich nun in der Lösung ein nicht zu vernachlässigender Bruchteil undissoziierter Violursäure, deren Absorption zwar oberhalb $\lambda \approx 400 \text{ m}\mu$ ($\nu \approx 25\,000 \text{ cm}^{-1}$) zu vernachlässigen ist, im mittleren U. V. aber diejenige des Violurations bis um das Sechsfache übertrifft (Figg. 1 und 3). Jedoch konnte nun recht gute Reproduzierbarkeit erlangt werden.



Figur 1

Als Bezugsspektrum diente das Absorptionsspektrum einer verdünnten Na-Violuratlösung ($c \approx 10^{-3}$ im Sichtbaren, $c \approx 10^{-5}$ im U. V.) mit $1\frac{1}{2}\%$ HCl-Zusatz. (Figg. 1 und 2). Es weist innerhalb des untersuchten Teiles des Spektrums zwei Banden auf; eine dritte liegt sehr wahrscheinlich im kurzwel-

ligen U. V. Eine verdünnte Violuratlösung sieht rotviolett aus und absorbiert demnach im Grün und Gelb. Das breite Absorptionsmaximum im Sichtbaren liegt bei $\nu \approx 18\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 540\text{ m}\mu$) mit einem ϵ von 53^* . Die U. V.-Bande hat weit grössere Intensität und klingt sehr viel rascher nach langen Wellen ab. Ihr Maximum liegt bei $\nu \approx 32\,040\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 312\text{ m}\mu$) mit einem ϵ von $13\,000^*$. Das Minimum im Blau bei $\nu \approx 25\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 395\text{ m}\mu$) zeigt starke Unreproduzierbarkeit, die durch Anwesenheit undissoziierter Säure ausreichend erklärt werden kann. Da aber gerade hier die Effekte die Grenzen der Unreproduzierbarkeit um ein Vielfaches übersteigen, hatte dieser Punkt für unsere Problemstellung keine wesentliche Bedeutung, sodass wir auf eine nähere Untersuchung — auch aus Gründen der dazu erforderlichen hohen Konzentrationen — verzichteten. Aber auch im Sichtbaren lag die Reproduzierbarkeit nicht innerhalb der von unserer Methode erreichbaren 2% ; es scheint, als ob verschiedene undefinierbare Einflüsse dabei eine Rolle spielen. So können wir für den grössten Teil des Spektrums nur eine Genauigkeit von etwa 5% in Anspruch nehmen, für die Minima eventuell weniger.

2. Das Spektrum des einwertigen Violurations bei Zusatz nichtabsorbierender Salze mit einwertigen Kationen

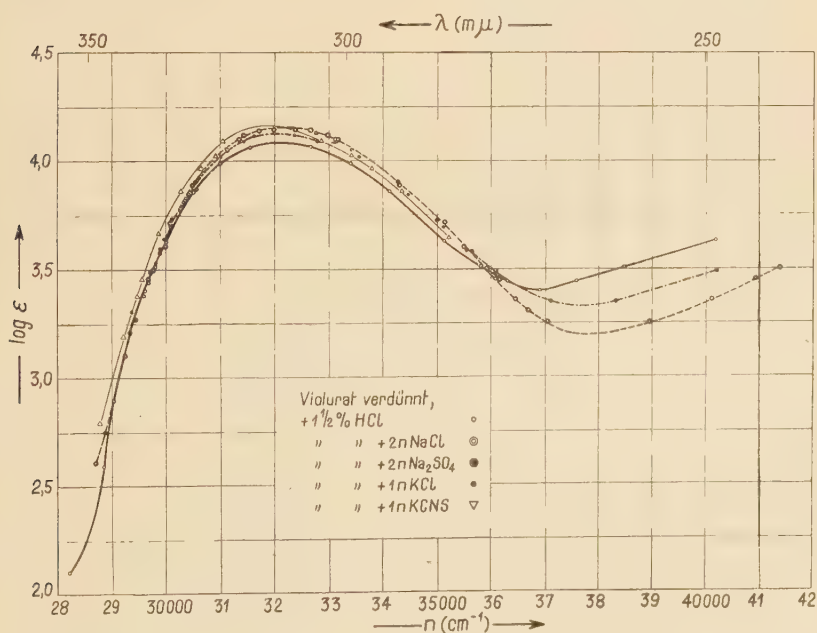
Zusätze:	2 n NaCl	2 n KCl
	2 n NaNO ₃	1 n KCl
	2 n Na ₂ SO ₄	1 n KNO ₃
		1 n KCNS

Als Bezugsspektrum diente das Spektrum einer verdünnten Violuratlösung mit $1\frac{1}{2}\%$ HCl.

Alle Na-Zusätze bewirken eine kurzweilige Verschiebung und Erhöhung der sichtbaren Absorptionsbande (Fig. 1) Der Einfluss auf die U. V.-Bande (Fig. 2) — hier wurden nur NaCl und Na₂SO₄ mit gleicher Na-Konzentration aufgenommen —

^{*}) Die ϵ -Werte sind auf jeden Fall um $1\frac{1}{2}\%$ zu niedrig, da die Lösung noch undissoziiertes Molekül enthielt. Das Molekül absorbiert bei diesen Wellenlängen weit weniger als das Ion.

ist qualitativ verschieden von dem auf die sichtbare Bande. Im U. V. wird die Bande allgemein erhöht, ohne dass aber die Lage des Maximums verändert wird. Im sichtbaren Gebiet wird das Maximum durch alle drei Na-Salze in gleicher Weise verschoben. Die Spektren der Lösungen mit NaCl und NaNO₃ verlaufen sehr ähnlich und vollkommen identisch von ca. $\nu = 17\,500\text{ cm}^{-1}$ nach langen Wellen. Sie bewirken eine kurzwellige Verschiebung und Verbreiterung der ganzen Bande. Das Maximum wird um ca. 300 cm^{-1} nach kurzen Wellen verschoben. Na₂SO₄ verhält sich sehr ähnlich. Der langwellige Ast hingegen verläuft gemeinsam mit der Bezugskurve, zeigt also eine langwellige Verschiebung gegenüber den übrigen Na-Salzspektren. Dagegen zeigen alle drei Zusatzsalze Unterschiede in Bezug auf die Beeinflussung des Minimums. Dieses wird bei allen erhöht, aber nicht in gleichem Masse. Ausserdem wird es etwas nach langen Wellen verschoben. Da die Änderung im Minimum ein zusammengesetzter Effekt ist, hat sie für uns kein besonderes Interesse.



Figur 2

Für das U. V. wurden nur NaCl und Na₂SO₄ aufgenommen wegen der starken Eigenabsorption des Nitrats in diesem Gebiet. Das durch beide Salze in gleicher Weise veränderte Spektrum läuft bei ca. 29 800 cm⁻¹ in die Bezugskurve ein und verläuft eine Weile gemeinsam mit ihr. Es erfährt dann eine langwellige Verschiebung. Nur im Maximum selbst zeigt sich ein allerdings sehr geringer Unterschied bei Zusatz der beiden Salze.

Ebenso wie das violette zeigt auch das kurzwellige Minimum starke Empfindlichkeit gegen Zusätze. Es wird unter allen Umständen erniedrigt, durch NaCl um mehr als das Doppelte als durch Na₂SO₄ (36 % und 16 %), und nach kurzen Wellen verschoben. Ob die Erniedrigung des nach kürzeren Wellen ansteigenden Astes tatsächlich eine U. V.-Verschiebung des folgenden Maximums darstellt oder möglicherweise eine ähnliche Veränderung wie die der betrachteten U. V.-Bande, kann danach natürlich nicht entschieden werden. Die Verhältnisse mögen sogar noch komplizierter liegen, da bei dem Spektrum des unbeeinflussten Violurats ein Wendepunkt aufzutreten scheint, der mit Zusatz verschwindet.

Von manchen Autoren, so auch von *Kortuem*, wird als das störungsempfindlichste Gebiet eines Spektrums der steile Ast angesehen. Schon von *Litmanowitsch*²¹ wurde beim Pikrat darauf hingewiesen, dass das nicht der Fall zu sein braucht. Hier beim Violurat ist es noch deutlicher. Es zeigt sich auch an der U. V.-Bande des Violurats ebenso wie beim Pikrat, dass man keinesfalls aus der Untersuchung eines Astes der Bande auf eine Verschiebung der gesamten Bande nach der einen oder anderen Richtung schliessen darf. Man muss die Lage des Maximums selbst betrachten.

Die Untersuchung der Spektren mit K-Salzzusätzen (Figg. 1 und 2) traf auf beträchtliche Schwierigkeiten, da die Löslichkeit des K-Violurats nur sehr gering ist. In 2 n-Salzlösungen fiel, manchmal sofort, manchmal nach wenigen Stunden, blaues K-Salz aus. Wir beschränkten uns daher auf 1 n-Lösungen. Die Ergebnisse sind aber auch hier unsicher. Es konnte keine gute Reproduzierbarkeit erlangt werden. In allen Fällen wurde jedoch mit Sicherheit festgestellt, dass die sichtbare Bande nur eine geringe Erhöhung im Maximum selbst erfuhr und

eventuell eine Verschiebung des langwelligen Astes. Im übrigen bewirkten 1 n K-Salze keine Veränderung des Bezugsspektrums. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von *v. Halban* und *Eisenbrand*⁸, die beim Nitrat mit K-Salzzusatz nur eine sehr geringe Rotverschiebung der langwelligen Bande fanden*).

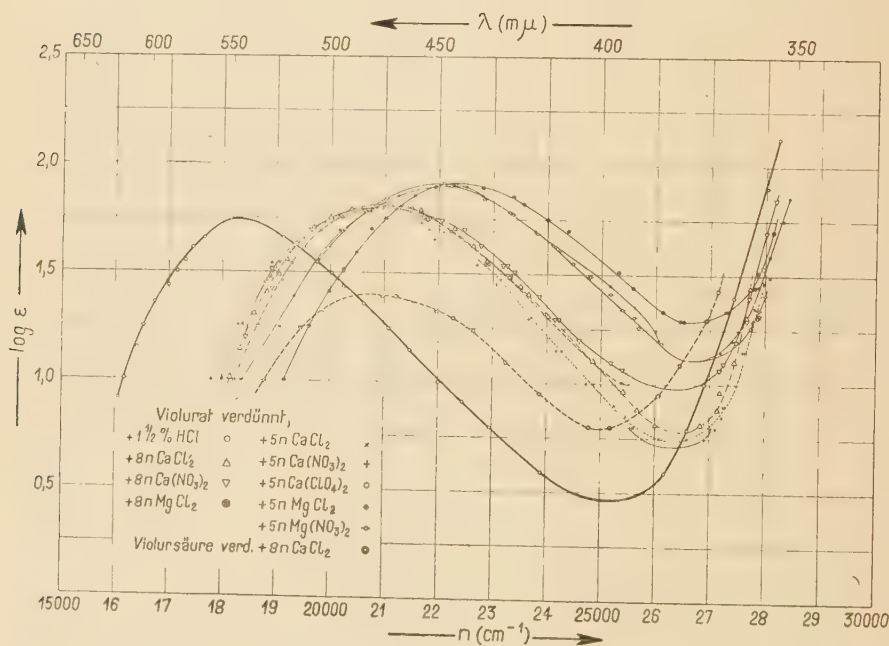
Im U. V. wirkt KCl-Zusatz in gleicher Weise wie Na_2SO_4 . Das Maximum wird um den gleichen Betrag erhöht und erleidet keine Verschiebung. 1 n und 2 nKCl wirken gleich. Dagegen verschiebt 1 n KCNS die Bande nach rot. Die Änderung im Maximum beträgt etwa 400 cm^{-1} . Die Erhöhung des Maximums ist die gleiche wie bei Na_2SO_4 . Auf das kurzwellige Minimum wurde wegen völliger Unreproduzierbarkeit verzichtet.

Es zeigt sich also ein prinzipieller Unterschied in der Beeinflussung der ersten und der zweiten Bande durch Salzzusätze. Die kurzwelligere Bande ist bedeutend unempfindlicher gegen Zusätze und verhält sich darin analog der kurzwelligen Nitratbande, unabhängig von der absoluten Lage. Das Maximum der kurzwelligen Violuratbande fällt ziemlich genau mit demjenigen der langwelligen Nitratbande zusammen. Allerdings liegen für die kurzwellige Nitratbande mit Salzzusätzen nur Messpunkte unterhalb des kurzwelligen Maximums vor²⁷. Der Anstieg ist sehr steil und zeigt eine leichte Parallelverschiebung. Da das Maximum selbst bei der Nitratbande nicht untersucht ist, darf man dem Vergleich keine zu grosse Bedeutung beilegen. Nach *Scheibe*²⁷ handelt es sich bei der kurzwelligen Nitratbande um die Anregung von Elektronen, die dem Stickstoff und Sauerstoff gemeinsam zukommen. *H. Schaumann*²⁶ deutet sie eher als Elektronenaffinitätsbande. Eine Deutung der Violuratbande ist noch nicht versucht worden. Jedenfalls stimmen auch die maximalen Extinktionskoeffizienten untereinander und mit dem des Iodions überein. Nach *Frank* und *Scheibe*¹⁰ handelt es sich bei dem letzteren sicher um ein Elektronenaffinitätsspektrum.

*) LiCl (Fig. 5), das allerdings unter anderen Versuchsbedingungen (s. u.) aufgenommen wurde, verschiebt die Bezugskurve nach kurzen Wellen, und zwar offenbar in stärkerem Masse als das Na-Ion. Alle drei Ergebnisse zeigen Parallelität mit dem Einfluss dieser Ionen auf das Spektrum des Nitrations. (*v. Halban* und *Eisenbrand*, loc. cit.).

3. Das Spektrum des einwertigen Violurations bei Zusatz nichtabsorbierender Salze mit zweiwertigen Kationen.

Der Einfluss nichtabsorbierender zweiwertiger Kationen auf das Absorptionsspektrum des Violurations ist, wie nach den Untersuchungen von v. Halban und Mitarbeitern vorauszusehen war, weit stärker als der der einwertigen. Das Ergebnis dieser Versuche ist daher auch eindeutiger; die Veränderung, die das Violuratspektrum durch das Ca- und Mg-Ion bei gleichem Anion erleidet, ist um Größenordnungen unterschieden von einem durch Austausch des Anions bei gleichem Kation hervorgerufenen Effekt.



Figur 3

Zur Untersuchung kamen die Nitrate, Chloride und Perchlorate von Ca und Mg (Fig. 3).

Da alle diese Salze in wässriger Lösung sauer reagieren, hielten wir es für ausreichend, Violursäure mit der äquivalenten

Menge Ammoniak zu versetzen, da ihre Dissoziationskonstanten nahezu den gleichen Wert haben. (Violursäure: $K_{180} = 1,99 \cdot 10^{-5}$; Ammoniak: $K_{180} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Auf Lanthan musste leider wegen zu geringer Löslichkeit des $\text{La}(\text{OH})_3$ verzichtet werden. Schon mit dem Auge konnte jedoch festgestellt werden, dass der Effekt, entsprechend der höheren Ladung, noch viel stärker sein würde. Die Lösungen mit Ca- und Mg-Salz erschienen dem Auge orange, die La-Lösung schon gelb.

Wir nahmen an, dass durch den NH_3 -Zusatz höchstens eine Verfälschung des Spektrums durch noch vorhandene Violursäuremoleküle, im langwelligen Teil daher nur eine Verringerung der Absorption auftreten könne. Der Vergleich der sichtbaren Banden von Violursäure ohne Neutralisation durch Ammoniak mit 8 n CaCl_2 und von Violurat mit 8 n CaCl_2 (Fig. 3) bestätigte die Richtigkeit dieser Auffassung.

Da die Veränderung der U. V.-Bande durch Zusatz nur sehr gering ist, besonders im Vergleich mit der langwelligen Bande, und, wie mit 8 n CaCl_2 -Zusatz festgestellt wurde, jedenfalls auch in der gleichen Richtung wie durch einwertige Kationen erfolgt, beschränkten wir uns in unseren weiteren Untersuchungen auf das sichtbare Gebiet (Fig. 3).

Die Ca-Salzkurven zeigen untereinander, ebenso wie die Mg-Salzkurven, einen sehr ähnlichen Verlauf. Das Maximum der ersteren liegt bei ca. $20\,800\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 480\text{ m}\mu$) und zeigt damit eine Verschiebung um etwa $2\,500\text{ cm}^{-1}$ in das kurzwellige Gebiet. Die Erhöhung beträgt für 8 n CaCl_2 -Zusatz etwa 12,5 im ϵ , das sind 24 %. 8 n CaCl_2 und 5 n CaCl_2 unterscheiden sich nicht voneinander in Bezug auf die Höhe des Maximums innerhalb unserer Fehlergrenzen und nur wenig in der Lage, sodass in der 5 n CaCl_2 -Lösung wohl schon der grösste Teil des Violurations als assoziiertes Ionenpaar vorliegt. Das Minimum ist um ungefähr $1\,300\text{ cm}^{-1}$ nach kurzen Wellen verschoben, der Extinktionskoeffizient um mehr als 100 % erhöht.

Die Mg-Salzkurven sind qualitativ sehr stark von den Ca-Salzkurven unterschieden. Ihr Maximum liegt kurzwelliger und höher. Die Erhöhung beträgt ca. 32 %. Das Maximum ist gegenüber dem Spektrum mit Ca-Zusatz um ca. $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$

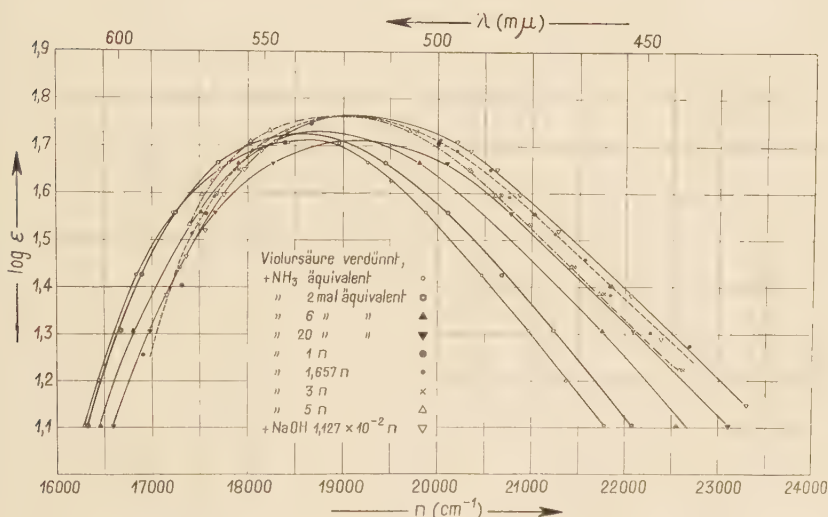
nach kurzen Wellen verschoben und sehr stark erhöht. 5 n MgCl_2 und 5 n $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ stimmen ausgezeichnet miteinander überein.

Die starke Empfindlichkeit des Minimums darf natürlich nicht unabhängig betrachtet werden. Das Minimum entsteht durch die Ueberschneidung der beiden Banden und ist also in erster Linie von deren Lage abhängig. Hinzu kommt die schon oben erwähnte Tatsache, dass gerade hier das Molekül noch merkliche Absorption zeigt, deren Grösse auch von dem Zusatzsalz beeinflusst wird. Aus diesen Gründen lässt es sich zwanglos erklären, dass der Extinktionskoeffizient im Minimum bei den Ca- und Mg-Lösungen eine so grosse Differenz zeigt.

4. Das Spektrum des zweiwertigen Violurations.

Wie schon erwähnt, ist die Violursäure befähigt, Di-Metallsalze zu bilden. Demnach muss in alkalischer Lösung zweiwertiges Violuration auftreten. Einer verdünnten Ammonvioluratlösung wurde sukzessive Ammoniak zugesetzt (Fig. 4), um die Veränderung des Absorptionsspektrums zunächst im Sichtbaren zu untersuchen. Dabei trat eine Verschiebung der Bande nach kurzen Wellen und eine Erhöhung des Maximums auf. Da die Ammoniakkonzentration zu gering war, als dass Lösungsmittelleffekt oder gar Ionenassoziation in Betracht gezogen werden konnten, lag die Deutung durch die Bildung von zweiwertigem Violuration am nächsten. Diese Auffassung wurde durch die Tatsache gestützt, dass NaOH von weit geringerer Konzentration eine Veränderung der Bande im gleichen Sinne ergab. Eine Lösung, die $1,127 \cdot 10^{-2}$ n an NaOH war, zeigte ein Spektrum, das sich nur unwesentlich von dem der 1 n NH_3 -Lösung unterschied. Da Ammoniak in 1 n-Lösungen nur zu etwa $\frac{1}{2}\%$ dissoziiert ist, entspricht einer 1 n NH_3 -Lösung eine etwa $0,5 \cdot 10^{-2}$ n NaOH-Lösung. Bei Erhöhung der Ammoniakkonzentration trat jedoch ein Umkehreffekt auf. Ein eindeutiger Beweis für die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen ein- und zweiwertigem Violuration bei allmählicher Erhöhung der

Ammoniakkonzentration wäre das Auftreten eines Schnittpunktes. Abgesehen davon, dass die Rotverschiebung bei weiterer Steigerung der Ammoniakkonzentration darauf hindeutet, dass noch etwas anderes geschieht, ist aber die Entscheidung aus rein technischen Gründen sehr schwer, weil der Schnittpunkt in grosser Nähe des sehr flachen Maximums liegen würde, wo die Messgenauigkeit stark herabgesetzt ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass ein solcher Schnittpunkt tatsächlich vorhanden ist.



Figur 4

Als Bezugskurve des zweiwertigen Violurations wurde das Absorptionsspektrum einer verdünnten Violuratlösung ($c \approx 5 \cdot 10^{-3}$) gewählt, die 1 n an NH₃ war. Mit dieser NH₃-Konzentration wurde das gesamte Spektrum aufgenommen und mit dem des einwertigen Violurations verglichen. Dabei ergab sich folgendes Bild (Figg. 4 und 6):

Das Maximum der im Sichtbaren gelegenen Bande (Fig. 4) erleidet eine kurzwellige Verschiebung um etwa 750 cm⁻¹ und eine geringe Erhöhung um rund 15 % auf ein ϵ von ca. 60. Diese Werte sind nicht absolut «richtig», worauf schon früher hinge-

wiesen wurde. Es kommt hinzu, dass die Absorptionsbande des zweiwertigen Ions gegenüber der des einwertigen verbreitert und darum in der Gegend des Maximums sehr viel schwieriger auszumessen ist.

Die U. V.-Bande (Fig. 6) ist — nicht vollkommen symmetrisch — um ca. 35 % im Maximum erhöht. Aus der Verbreiterung der U. V.-Bande und der kurzwelligen Verschiebung der Bande im sichtbaren Gebiet ergibt sich eine starke Erhöhung des langwelligen Minimums um ca. 250 % und eine ganz geringe Violettverschiebung*). Interessanter ist jedoch das kurzwellige Minimum, da seine Lage Rückschlüsse auf die ganz kurzwellige Absorption zulässt. Es ist um etwa $1\,500\text{ cm}^{-1}$ kurzwellig verschoben, seine Höhe scheint kaum verändert zu sein. Der im aufsteigenden Ast des einwertigen Violuratspektrums ange deutete Wendepunkt ist offenbar nicht mehr vorhanden. Ob der kurzwellige Ast des Minimums in den der einwertigen Violuratkurve einläuft oder ihn schneidet, kann aus Mangel an kürzerwelligen Messpunkten nicht entschieden werden.

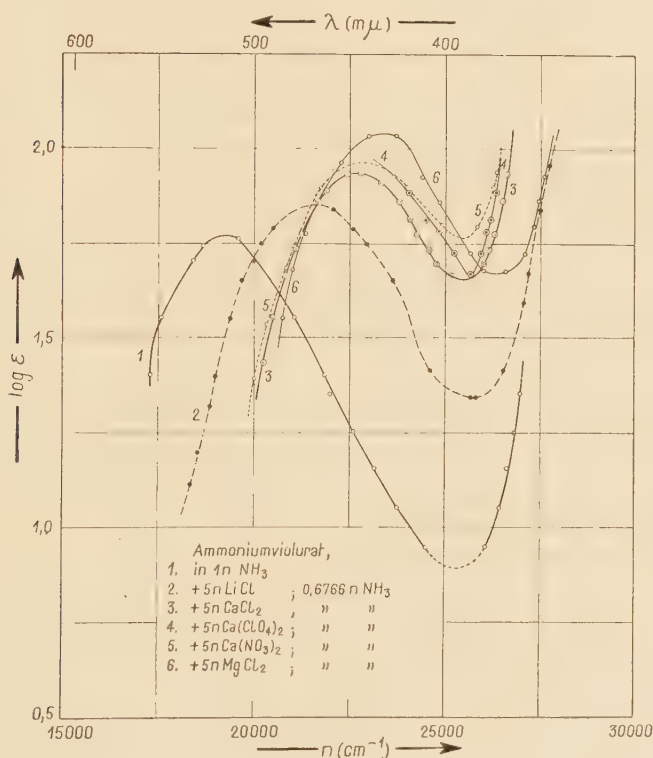
Im grossen Ganzen ist das Spektrum des zweiwertigen Violurations dem des einwertigen sehr ähnlich. Das letztere wird beim Verlust eines Protons in sehr ähnlicher Weise verändert wie durch Salzzusatz, wobei vor allem auffällt, dass im Sichtbaren Verschiebung und Erhöhung, im Ultraviolett Erhöhung und Verbreiterung auftritt.

Uebrigens liegt ein völlig analoges Bild bei der Imido-Violursäure vor, die *Lifschitz*²² in Wasser und in überschüssiger NaOH aufnahm. Allerdings geht seine Deutung fehl, die noch auf der klassischen Theorie der Elektrolyte beruht. Er nimmt Bildung von Poly-alkalisalzen in alkalischer Lösung an.

Wie schon erwähnt, tritt bei höheren Ammoniakkonzentrationen Rotverschiebung der sichtbaren Bande auf, jedoch nicht bei Erhöhung der NaOH-Konzentration. Demnach handelt es sich wirklich um einen Effekt des undissoziierten Ammoniaks; denn die Konzentration an NH_4^+ -Ionen ist viel zu gering, um

*) Die Bestimmung der angegebenen Wellenlängen geschah durch Mittelung je zweier Wellenlängenwerte für gleiches ϵ und graphische Extrapolation. Die Verbindung der Mittelwerte ergab ziemlich genau eine Gerade.

merkbar zu werden. Es ist nicht erstaunlich, dass Ammoniak einen Effekt ausübt, da es ein Dipol ist. Daher ist anzunehmen, dass es sich um eine Deformation des Violurations handelt, wobei Rotverschiebung der sichtbaren Bande und wahrscheinlich auch geringe Erniedrigung des Maximums auftritt. Es wird allerdings ziemlich schwierig sein, den Effekt rein zu erhalten, weil in alkalischer Lösung Violurat zersetzt wird. (Siehe unten.) Der kurzwellige Ast der langwelligen Bande bleibt in 3 und 5 n NH_3 fast unverändert, der langwellige hingegen wird stark nach Rot verschoben. Dieser Befund steht übrigens mit anderen Versuchsergebnissen in Einklang. So hat *Hantzsch* den Erfahrungssatz aufgestellt, dass «positive» Lösungsmittel, zu denen auch Ammoniak gehört, bathochrom wirken.



Figur 5

5. Das Spektrum des zweiwertigen Violurations bei Zusatz nichtabsorbierender Salze.

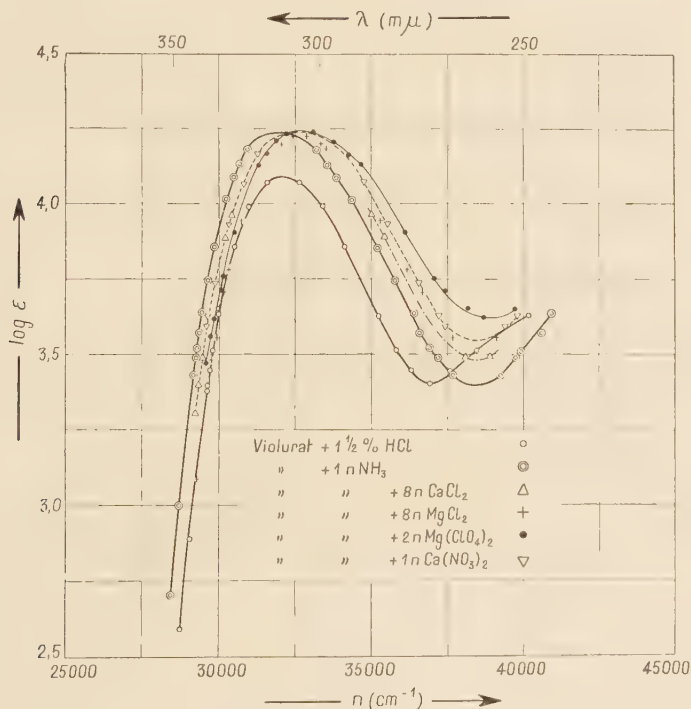
Die Veränderungen, die das Spektrum des zweiwertigen Violurations durch Zusatz nichtabsorbierender Salze erleidet, sind in Bezug auf die langwellige Bande vollständig analog denen, die das Spektrum des einwertigen Ions erfährt. Hier wurden ausser Li nur zweiwertige Kationen untersucht. Mit NaCl wurde ein Reagenzglasversuch ausgeführt, bei dem die rotviolette Violurat-Lösung nach rot umschlug. Die Absorption wird also nach kürzeren Wellen verschoben. LiCl bewirkte einen Umschlag nach gelb hin, die Lösung nahm etwa die Farbe von dreiwertigem Eisen an und entfärbte sich übrigens nach wenigen Tagen. Die zweiwertigen Kationen änderten bei sukzessivem Zusatz von Ammoniak ihre Farbe von «lachsfarben» über rötlichgelb nach grüngelb.

Lösungen, die 0,677 n an NH_3 waren, wurden mit 5 n LiCl, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO})_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ - und MgCl_2 -Zusatz spektrographiert (Fig. 5). Hier konnte mit ziemlicher Sicherheit vorausgesetzt werden, dass fast nur zweiwertiges Violurat vorlag. Wir hofften, bei dieser Ammoniakkonzentration einigermaßen vergleichbare Spektren zu erhalten, da eine 5 n CaCl_2 -Lösung, die 0,33 n an NH_3 war, mit einer 0,677 n im Sichtbaren innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte. Daraus schlossen wir, dass die Unterschiede im p_H bei den verschiedenen Salzlösungen sich in dieser Gegend innerhalb eines grösseren Bereiches nicht sehr bemerkbar machen würden. Eine exakte p_H -Bestimmung in so konzentrierten Salzlösungen stösst auf grosse Schwierigkeiten. Aber die Spektren zeigen ganz andere Differenzen, als Aziditätsunterschiede hervorrufen würden.

Das Spektrum des zweiwertigen Violurats wird im sichtbaren Gebiet ebenfalls deutlich in der Reihenfolge: Li, Ca, Mg^*) beeinflusst, wobei die Bande in steigendem Masse nach kurzen Wellen verschoben und ihr Maximum erhöht wird. Die Verschie-

*) Da in so stark alkalischem Milieu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt, wurde nur ein einziges Spektrum mit Mg-Salzzusatz untersucht. Das ausgefallene Hydroxyd wurde abfiltriert, wodurch natürlich die Mg-Konzentration geändert wurde. Das qualitative Bild bleibt jedoch erhalten.

bung beträgt für LiCl $2\,250\text{ cm}^{-1}$, für CaCl_2 $3\,400\text{ cm}^{-1}$, für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $3\,500\text{ cm}^{-1}$, ebenso für $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, und für MgCl_2 ca. $4\,150\text{ cm}^{-1}$ *). Der bestimmende Einfluss des Kations erscheint hier unbestreitbar. Auch die Höhe des Maximums ändert sich von Kation zu Kation in bedeutend stärkerem Masse als bei gleichem Kation durch Austausch des Anions. Die Steigerung der positiven Ladung macht sich ebenfalls wieder in erwarteter Weise geltend.



Figur 6

Interessant ist das Bild, das das Spektrum im Ultraviolett bietet (Fig. 6). Während für das einwertige Violurat eine all-

*) Es ist theoretisch zu erwarten, dass der Effekt in der Reihenfolge Li , Ca , Mg zunimmt (mit steigender Ladung und abnehmendem Ionenradius). Im Gegensatz zu diesem Ergebnis beim Violurat erhält Kortuem einen besonders kleinen Einfluss des Mg -Ions beim Nitrat²¹.

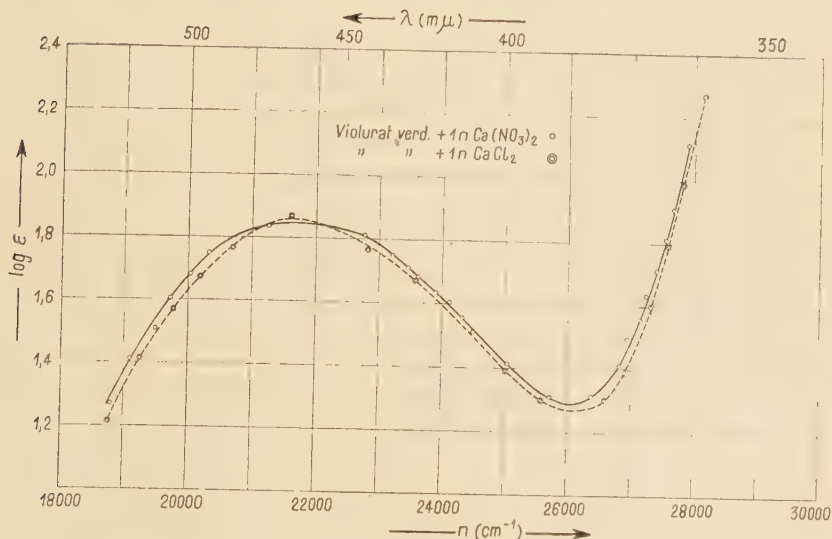
gemeine Erhöhung der Uebergangswahrscheinlichkeit festgestellt wurde, findet sich hier eine Veränderung, die der der langwelligen Bande durchaus analog, nur viel geringer ist. Die Bande wird durch zweiwertige Kationen (Ca und Mg) nach kurzen Wellen verschoben, wobei die Höhe des Maximums im Wesentlichen erhalten bleibt. Aber die Verschiebung ist unvergleichlich geringer. Sie beträgt für 1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nur 450 cm^{-1} , für 8 n MgCl_2 650 cm^{-1} . Für 8 n CaCl_2 wurde die Kurve nicht weit genug verfolgt, um den Wert genau angeben zu können; jedoch lässt sich aus dem Vergleich der 1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und der 8 n CaCl_2 -Kurve schliessen, dass er eher noch weniger beträgt als für 1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Der kurzwellige Ast und das folgende Minimum werden ebenso wie das langwellige Minimum besonders stark beeinflusst*).

Durch Salzzusatz wird also bei dem einwertigen Violuration die Uebergangswahrscheinlichkeit für den der Absorption im U. V. zugrundeliegenden Prozess erhöht, bei dem zweiwertigen Ion hingegen der Schwerpunkt nach grösseren Energien verschoben. Es wäre zu prüfen, ob diesem Umstand eine allgemeine Bedeutung zukommt. An sich ist es nicht verwunderlich, dass durch die höhere Ladung des Violurations und die damit verbundene Vergrösserung der elektrostatischen Kräfte eine stärkere Deformation eintritt. Ausserdem besteht möglicherweise beim einwertigen Ion tatsächlich eine Verschiebung, die aber noch innerhalb unserer Versuchsfehler liegt. Dennoch steht der qualitative Unterschied in der Beeinflussung ausser Zweifel.

Fig. 7 zeigt das Spektrum des zweiwertigen Violurations mit 1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und 1 n CaCl_2 -Zusatz. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung enthält 3 Äquivalente NH_3 , die Ammoniakkonzentration der zweiten Lösung ist leider unbekannt. Jedenfalls zeigen beide

*) Die untersuchten Lösungen entsprachen nicht vollkommen den Voraussetzungen, die wir heute nach genauerer Kenntnis verlangen müssten. Der NH_3 -Zusatz wurde damals nach anderen Gesichtspunkten gewählt. Dennoch ist anzunehmen, dass die Lösungen alkalisch genug waren, um grösstenteils den Uebergang des Violurats in die zweite Dissoziationsstufe zu bewirken. Aus äusseren Gründen konnten die Versuche nicht mehr wiederholt werden.

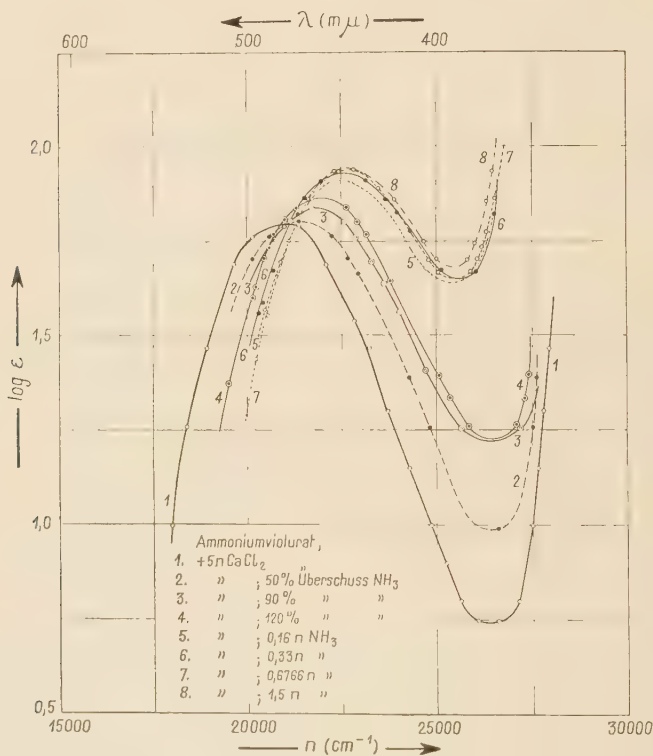
einen recht geringen Unterschied, wenn man in Betracht zieht, dass das Maximum des einwertigen Violuratspektrums bei $18\,600\text{ cm}^{-1}$, das des zweiwertigen bei $19\,100\text{ cm}^{-1}$ liegt. Für die beiden genannten Spektren mit Zusatz liegt es bei etwa $21\,600\text{ cm}^{-1}$ (Fehlergrenze etwa 200 cm^{-1}). $\log \epsilon_{\max}$ wird von etwa 1,76 auf 1,82 bis 1,84, also um 15 bis 20 % erhöht. Die Flachheit des Maximums erlaubt keine genaueren Angaben.



Figur 7

Um ein anschauliches Bild von der Beeinflussung des durch Salzzusatz deformierten sichtbaren Spektrums bei Ammoniakzusatz zu erhalten, wurde Violurat in 5 n CaCl_2 bei steigendem NH_3 -Gehalt aufgenommen (Fig. 8). Leider konnten wir mit der Ammoniakkonzentration nicht sehr hoch hinaufgehen, da dann $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausfiel. Der Einfluss ist am Anfang sehr stark und wird allmählich gering. Bei 0,32 n und 0,68 n NH_3 ist schon kein nennenswerter Unterschied mehr zu beobachten (auf jeden Fall liegt er unter 5 %). 1,5 n Ammoniak scheint nur eine allgemeine Erhöhung der sichtbaren Bande zu bewirken. Jedoch ist sie sehr gering und müsste genauer geprüft werden. Viel-

leicht liegt sogar ein Analogon zu dem bei Violursäure mit Ammoniak beobachteten Umkehreffekt vor. Auf jeden Fall ist der Effekt im kurzwelligen Gebiet viel stärker. Ein gemeinsamer Schnittpunkt tritt nicht auf und kann auch vom Gesichtspunkt der Assoziationstheorie aus nicht erwartet werden, da es sich um ein Gleichgewicht zwischen mehr als zwei Komponenten handelt.



Figur 8

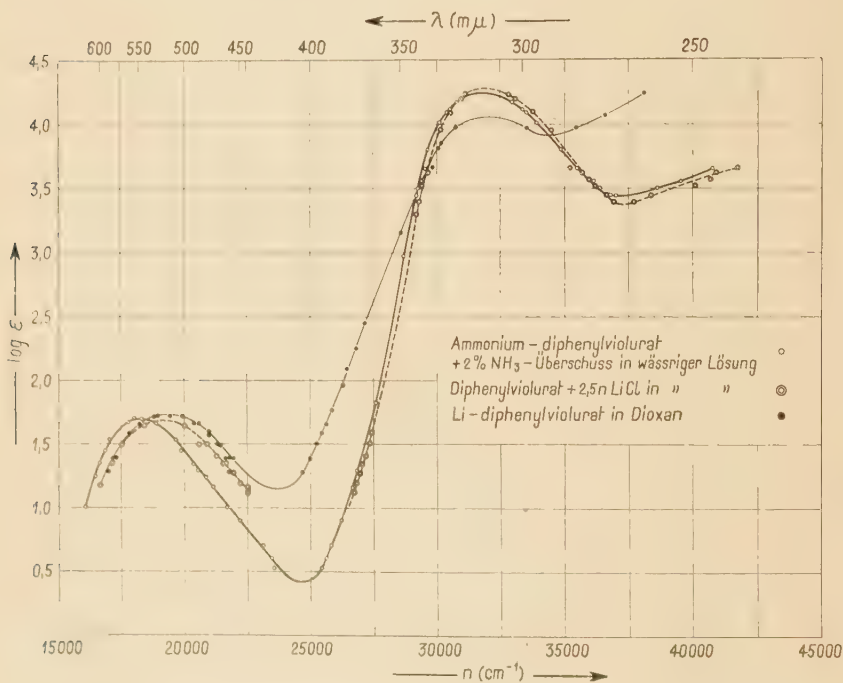
6. Das Spektrum des Diphenylviolurats in wässriger Lösung, mit Salzzusatz und in Dioxan.

Wenn man die experimentellen Ergebnisse im Sinne der Ionenassoziation interpretiert, so wäre zu erwarten, dass das Spektrum eines Violurats in einem Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante einen verstärkten Effekt in der gleichen Richtung aufweist wie die wässrige Violurlösung mit Zusatz des gleichen Kations. Als Lösungsmittel wählten wir Dioxan aus Gründen, die schon in den Dissertationen von *Szigeti*²⁹ und *Litmanowitsch*²⁴ angeführt werden: hinreichendes Lösungsvermögen und hohe Lichtdurchlässigkeit selbst im kurzwelligen Ultraviolett. Die Prüfung wurde für das Li-Salz vorgenommen. Als Vergleichsspektrum diente das Spektrum des Ammoniumdiphenylviolurats mit etwa 2 % NH_3 -Ueberschuss (aus Löslichkeitsgründen) in wässriger Lösung (Fig. 9). Die Konzentration des zugesetzten LiCl betrug nur 2,5 n, da für höhere Konzentrationen die Löslichkeit überschritten wurde. Dieses Spektrum zeigt daher naturgemäss keinen starken Einfluss des zugesetzten Salzes. Immerhin sind das langwellige Maximum und sein langwelliger Ast deutlich nach kurzen Wellen verschoben unter ungefährrer Erhaltung des ϵ_{max} . Wie schon erwähnt, passt sich das Li-Ion damit in die Reihe der Kationen ein, die die langwellige Bande des Nitrats wie des Violurats in verdünnter wässriger Lösung in ähnlicher Weise beeinflussen. Die U.-V.-Bande des Diphenylviolurats ist durch 2,5 n LiCl-Zusatz wenig verändert; es scheint allerdings eine systematische Verschiebung nach kurzen Wellen und eine Erniedrigung des kurzwelligen Minimums um etwa 10 % vorzuliegen. Die Lage des letzteren ist, wenn überhaupt, nur wenig verändert.

Der Vergleich des Spektrums von Li-diphenylviolurat in Dioxan mit der wässrigen Lösung des Diphenylviolurats mit 2,5 n LiCl-Zusatz lässt keine eindeutige Interpretation zu (Fig. 9). Die langwelligen Banden sind allerdings sehr ähnlich: die langwelligen Aeste fallen zusammen, und die Lage des Maximums ist die gleiche. Der kurzwellige Ast des Spektrums in Dioxan ist stärker nach kurzen Wellen verschoben. Im Ultraviolett hingegen tritt eine starke Verbreiterung der Bande in Dioxan

auf mit gleichzeitiger Erniedrigung des Extinktionskoeffizienten im Maximum (um etwa 43 %), wobei die Lage des Maximums unverändert bleibt. Die kürzerwellige Bande scheint eine starke Verschiebung nach langen Wellen zu erfahren, da das kurzwellige Minimum stark verschoben (um etwa $2\,500\text{ cm}^{-1}$) und gleichzeitig erhöht wird (um über 100 %).

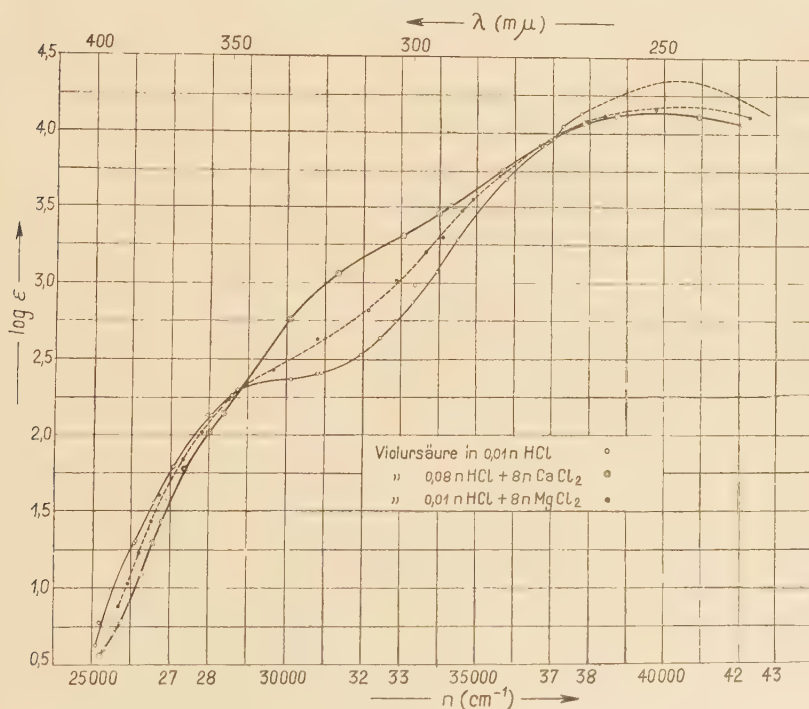
Im Sichtbaren kann man also wohl von einer Parallelität dieser beiden Spektren sprechen, nicht aber im Gebiet des Ultraviolett.



Figur 9

7. Das Spektrum der Violursäure verdünnt und bei Salzzusatz.

Violursäure ist in festem Zustand gelblich gefärbt. Sie wurde in 10^{-2} n HCl aufgenommen (Fig. 10). Die Lösung ist für das Auge farblos und ihre Absorption fällt entsprechend der gelblichen Farbe der festen Substanz bei ca. $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ($400\text{ m}\mu$) steil ab. Sie absorbiert stark im Ultraviolett, das Maximum liegt bei etwa $39\,750\text{ cm}^{-1}$ ($251,5\text{ m}\mu$) mit einem $\epsilon_{\text{max}} > 16\,000$. Die Lage stimmt mit dem von *Morton* und *Tipping*²⁵ für Violursäure in Alkohol angegebenen Wert überein, die Absorption wurde aber höher gefunden. Allerdings arbeiteten die genannten Autoren mit einer viel grösseren Fehlergrenze. Das Spektrum weist einen Wendepunkt bei etwa $29\,850\text{ cm}^{-1}$ ($335\text{ m}\mu$) mit einem ϵ von etwa 230 auf. Nach *Stark*²⁸ bedeutet ein Wendepunkt eine versteckte Bande von geringerer Höhe.



Figur 10

Salzzusatz verändert das Spektrum der Violursäure (Fig. 10). Das war auch zu erwarten, denn Violursäure ist ein Dipol, und es war anzunehmen, dass elektrostatische Kräfte auftreten und eine Deformation der Elektronenbahnen hervorrufen. CaCl_2 und MgCl_2 bewirken eine Erniedrigung des Maximums und eine Vergrößerung der Halbwertsbreite. Das Maximum selbst wird innerhalb der Messgenauigkeit nicht verschoben. Darin zeigt sich eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Einfluss von Salzlösungen auf die kurzwellige Bande des Violuratspektrums. Hier wie dort bleibt die Lage des Maximums unbeeinflusst. 8 n CaCl_2 wirkt stärker als 8 n MgCl_2 . Bei dem Spektrum mit MgCl_2 -Zusatz bleibt daher noch eine Andeutung eines Wendepunktes erhalten, mit CaCl_2 ist er kaum mehr wahrzunehmen, ein sehr eindrucksvolles Beispiel dafür, wie eine Bande völlig verschwinden kann. — Die drei Kurven zeigen zwei recht gut definierte Schnittpunkte, die aber nicht einer einfachen Deutung zugänglich sind.

8. Reproduzierbarkeit des Violuratspektrums.

Das Absorptionsspektrum des einwertigen Violurations zeigt in Anwesenheit von Hydroxylionen eine merkwürdige Unreproduzierbarkeit. Da zunächst noch nichts genaues über die zweite Dissoziationsstufe bekannt war, wurde ein Ueberschuss an Natronlauge zugesetzt, um Hydrolyse des Violurats zu vermeiden. Jedoch konnten trotz gleichen Natronlaugegehalts keine reproduzierbaren Kurven erhalten werden. Es zeigte sich auch keine einfache Abhängigkeit vom NaOH-Zusatz, resp. von der Dissoziation. Man würde erwarten, dass mit steigender Alkalität das Spektrum im Sichtbaren eine Ultraviolettverschiebung mit leichter Erhöhung des Maximums erführe. Das konnte nur für zwei Kurven mit 5 % NaOH-Ueberschuss und $\frac{1}{2}$ % NaOH-Unterschuss wirklich erhalten werden. Dagegen lag ein Spektrum mit 1,5 % NaOH-Ueberschuss um mehrere Prozent, die die Fehlergrenze überschritten, oberhalb der vorerwähnten Kurven; und eine 2 % Unterschuss-Kurve lag ebenfalls höher als eine mit $\frac{1}{2}$ % HCl-Zusatz, wobei allerdings Lage und Höhe des Maximums exakt erhalten blieben.

Auch im Ultraviolett war es nicht möglich, die Spektren mit verschiedenem NaOH- resp. HCl-Zusatz unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen.

Für das langwellige Minimum ist das Bild noch verwirrender. Das Spektrum ist in diesem Gebiet noch weit unreproduzierbarer, und ein einfacher Zusammenhang zwischen Alkalität und Lage des Absorptionsspektrums ist auch nicht angenähert festzustellen. Für diesen Teil der Absorptionskurve kann bestenfalls keine grössere Genauigkeit als etwa 10 % beansprucht werden. Es wurde aber schon darauf hingewiesen, dass dieser Umstand für unsere Ergebnisse von untergeordneter Bedeutung ist.

Jedenfalls ist es nicht möglich, die auftretenden Erscheinungen allein durch Bildung von zweiwertigem Violuration oder durch Zersetzung zu deuten.

Aus diesen Gründen wurde das Spektrum des Na-violurats mit $1\frac{1}{2}$ % HCl-Zusatz — also mit einem geringen Gehalt an undissoziiertem Molekül — als Bezugsspektrum gewählt. Die Reproduzierbarkeit für dieses Spektrum war gut und lag innerhalb 5 %.

9. Zeiteffekt bei Violuratlösungen.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur.

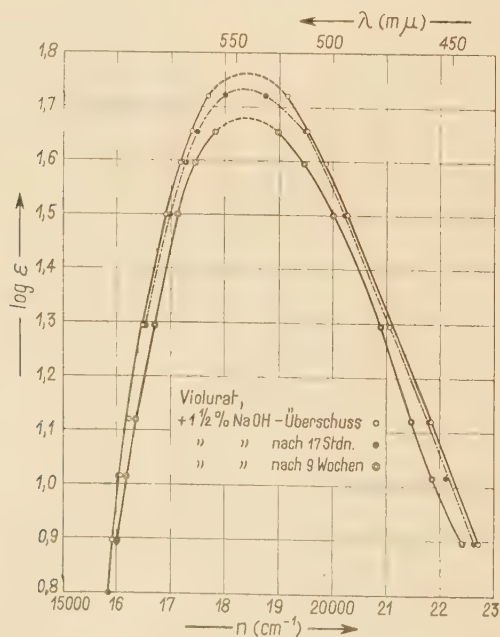
Um zu prüfen, inwiefern eventuell ein Zeiteffekt, sei es Zersetzung oder Umlagerung, an der Unreproduzierbarkeit schuld sein könne, wurden systematische Versuche unternommen.

Es ergab sich gute Haltbarkeit der Lösung für die Dauer eines Tages, im Ultraviolett und im Sichtbaren, sowohl bei Alkali-Ueberschuss wie auch bei Unterschuss. Nach drei und neun Wochen zeigte sich im Sichtbaren eine deutliche, offenbar symmetrische Senkung; sie wurde nach drei Wochen am König-Martens-Spektralphotometer bei der grünen Hg-Linie $546\text{ m}\mu$ zu 8 % festgestellt. Spektrographisch erhielt man nach neun Wochen eine Senkung um ca. 12—15 % (vergl. Fig. 11).

Im U. V. ist das Bild weniger klar. Bei 25 % NaOH-Ueberschuss wurde im Gebiet der Bande optische Konstanz bis zu 61

Tagen gefunden. Das kurzwellige Minimum allerdings zeigte starke Senkung, die aber eher mit einer Veränderung der kurzwelligsten Bande zusammenhängen dürfte.

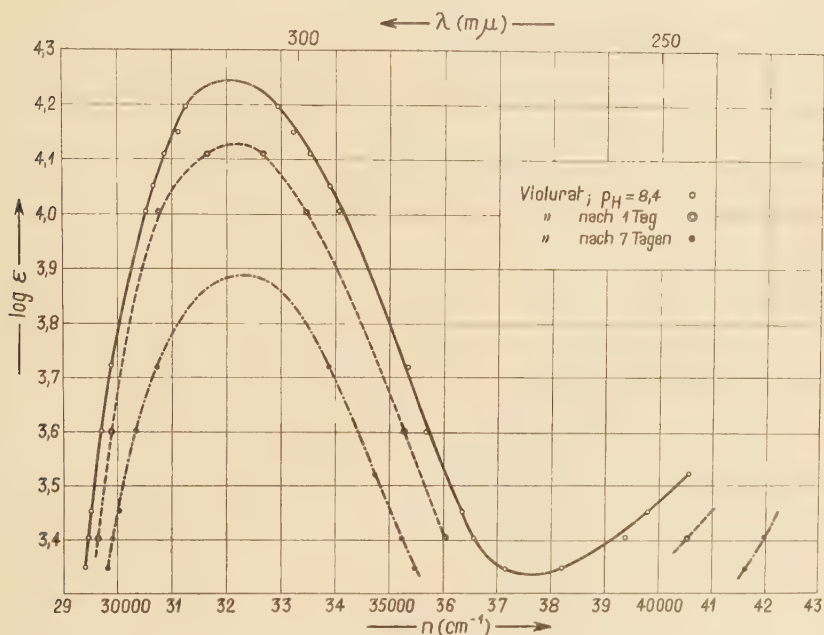
Dagegen fand bei einer Lösung, die 13 % NaOH-Ueberschuss enthielt, nach 21 Tagen eine ausgesprochene Erhöhung des Maximumgebietes um ca. 8 % satt. Die Kurve stimmte nun mit dem Spektrum bei 25 % NaOH-Ueberschuss überein. Dieses Ergebnis ist auf einfache Weise nicht zu erklären, falls kein technischer Fehler vorliegt. Vielleicht wäre es denkbar, dass bei der Zersetzung eine Verbindung entsteht, die die Bildung des zweiwertigen Violurations bewirkt. Allerdings kann aus den vorhandenen Daten nicht entschieden werden, ob im Sichtbaren ein paralleler Effekt vorliegt. Die Erniedrigung des ϵ -Wertes bei $546\text{ m}\mu$ nach drei Wochen steht nicht im Widerspruch zur Bildung von zweiwertigem Violuration.



Figur 11

b) Bei erhöhter Temperatur in Pufferlösung.

Um eventuell ein genaueres Bild der Zeitvorgänge beim Violurat zu erhalten und um vor allem mit einiger Wahrscheinlichkeit darüber urteilen zu können, ob es sich dabei um reine Zersetzung oder um die Erreichung eines Gleichgewichtes handelt, wurden noch einige Versuche bei erhöhter Temperatur in alkalischen Pufferlösungen gemacht. Jedoch sind auch hier in Analogie zu dem Vorhergehenden die Ergebnisse nicht eindeutig.



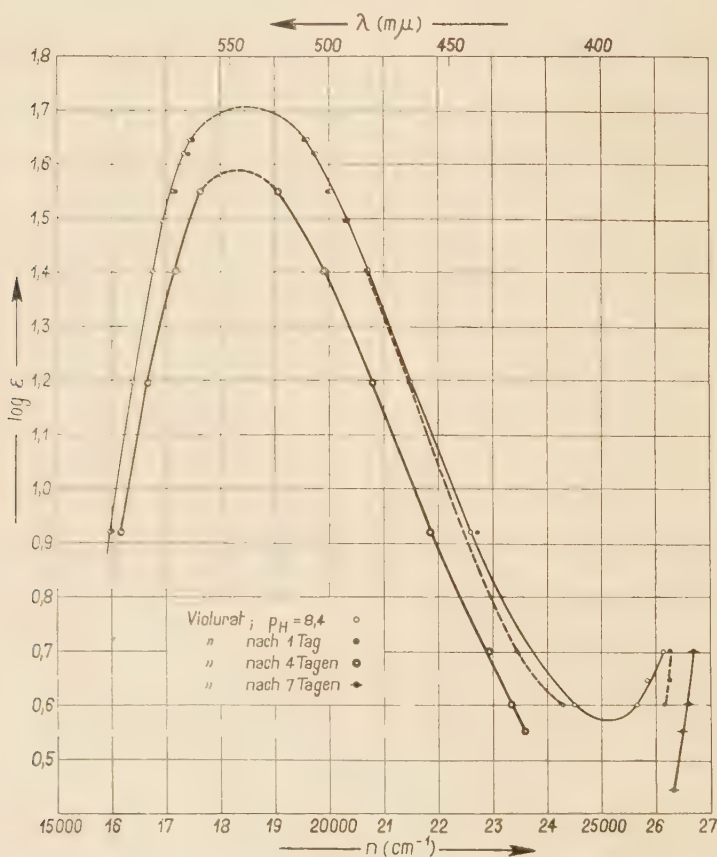
Figur 12

Bei einem p_H von 8,4 (KH_2PO_4 -Borax-Puffer, molare Konzentration 0,075) wurde für eine Violuratlösung, auf 100° C erhitzt, völlige Zersetzung festgestellt; nach einer Stunde war die Lösung blauviolett und wurde allmählich farblos. Die farblose Lösung zeigte keine Absorption im U.V. mehr.

Ein Teil der gleichen Lösung wurde auf 30° C erwärmt und nach 22 Stunden spektrographiert, ein anderer Teil einen Tag

bei Zimmertemperatur aufbewahrt und danach 6 Tage im Thermostaten auf 30° C gehalten.

Nach 22 Stunden war die U. V.-Bande ziemlich symmetrisch um ca. 20 0/0 gesunken (Fig. 12).

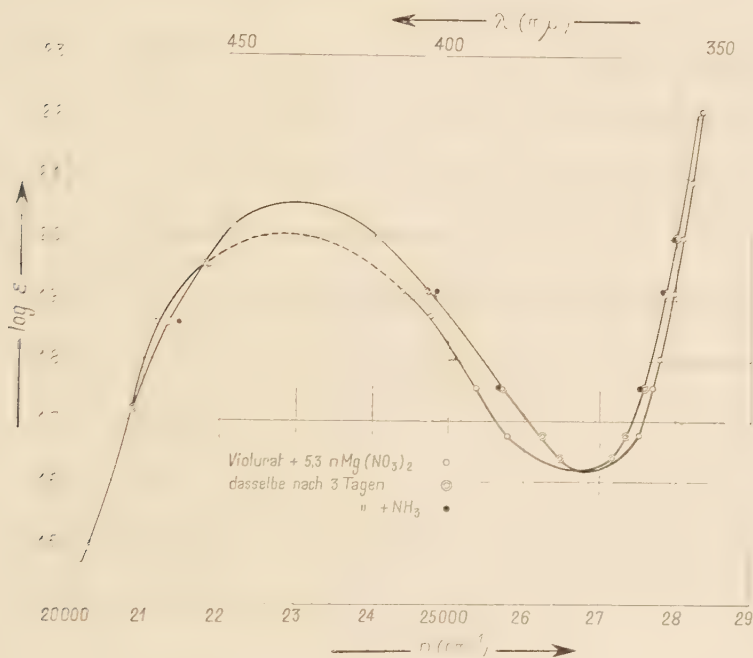


Figur 13

Die langwellige Bande hingegen (Fig. 13) zeigte keine Veränderung. Das langwellige Minimum war entsprechend gesunken, das heisst unsymmetrisch und um weniger als die kurzwellige Bande. Der zweite Teil der Lösung zeigte nach weiteren drei Tagen bei 30° im Sichtbaren eine symmetrische Senkung

um ca. 29 %. Nach insgesamt sieben Tagen war die Absorption im U. V. symmetrisch im Ganzen um ca. 50 % gesunken (Fig. 12) und ebenso im langwelligen Minimum.

Die sichtbare Bande wurde nicht spektrographiert; jedoch wurde mit dem König-Martens-Spektralphotometer bei der grünen Hg-Linie 546 m μ (also in der Gegend des langwelligen Maximums) eine Senkung von insgesamt 55 % festgestellt.



Figur 14

Es ist nicht erklärlich, warum bei einer Zersetzung die langwellige Bande nach 1 Tag keine Veränderung zeigte. Dass aber schliesslich eine Zersetzung doch stattfindet, scheint durch den Versuch erwiesen.

Noch unerklärlicher sind die folgenden Ergebnisse: Am König-Martens-Spektralphotometer wurden bei der blauen Hg-Linie 436 m μ zwei verschiedene gepufferte Violuratlösungen mit einem p_H von 7,0 und einer Pufferkonzentration von 0,04 nach

1 und 2 Tagen untersucht. Nach einem Tag wurde eine Erhöhung der Extinktion um 4,7 ‰, nach zwei Tagen eine Abnahme von 1,6 ‰ gefunden.

Eine andere Lösung vom $p_H = 7,6$, Pufferkonzentration 0,04, wurde gleich nach ihrer Herstellung und 5 Stunden später gleichzeitig photoelektrisch bei 405 $m\mu$ und am König-Martens-Spektralphotometer bei 546 $m\mu$ gemessen. Es zeigte sich für 405 $m\mu$ eine Zunahme der Extinktion um 20 ‰, bei 546 $m\mu$ eine Abnahme um 4 ‰. Dagegen blieben eine Lösung vom $p_H = 7,6$ und eine andere vom $p_H = 7,0$, beide mit der Pufferkonzentration 0,02, sowohl bei 405 $m\mu$ (photoelektrisch) wie bei 546 $m\mu$ (König-Martens) innerhalb eines Tages praktisch konstant*).

Auch für Violuratlösungen mit Salzzusatz wurden Zeitversuche angestellt (Figur 14). Eine Violuratlösung mit 5,3 n $Mg(NO_3)_2$ wurde mit etwas Ammoniak versetzt und im Sichtbaren spektrographiert. Die Aufnahme wurde nach drei Tagen wiederholt, wobei sich durchwegs eine Erhöhung der Absorption zeigte. Im Gebiet des Minimums war sie am grössten (12—18 ‰) und nahm zum langwelligen Maximum hin ab. Der langwellige Ast der sichtbaren Bande zeigte gar keine Erhöhung mehr. Unmittelbar danach wurde noch etwas Ammoniak hinzugegeben, wodurch eine weitere Erhöhung der Absorption eintritt; der langwellige Ast zeigte nun aber eine ausgesprochene kurzwellige Verschiebung. Dieses letzte Ergebnis lässt sich natürlich ohne weiteres durch Vermehrung des Anteils an zweiwertigem Violuration deuten.

Ein entsprechendes Bild wurde bei einer Violuratlösung erhalten, die 2 n an $Mg(ClO_4)_2$ war.

Eine Erklärung wäre unter Umständen in der Annahme zu finden, dass sich bei den erstgenannten Lösungen zunächst zweiwertiges Violuration bildet und nachträglich Zersetzung eintritt, resp. im Zusammenhang mit der Zersetzung sich zweiwertiges Violurat bildet, indem das p_H durch Zersetzungsprodukte erhöht wird. Diese Möglichkeit ist von vorneherein nicht ganz

*) Die photoelektrisch gemessenen Werte sind sehr genau. Für die Ablesungen am König-Martens darf allerdings keine grosse Genauigkeit beansprucht werden. Man kann also nur folgern, dass der Effekt bei 456 $m\mu$ — falls vorhanden — klein und der Sinn der Veränderung ungewiss ist.

von der Hand zu weisen, da das Freiwerden der im Ring eingebauten Aminogruppen eine Steigerung der Alkalität bewirken könnte. Daraus müsste sich eine starke Zunahme der Extinktion bei 405 $m\mu$ und 436 $m\mu$ und eine geringe Abnahme bei 546 $m\mu$ ergeben, die auch gefunden wurden. Möglicherweise reicht aber die Pufferkonzentration 0,02 nicht mehr aus, um der Lösung, die aus äquivalenten Mengen Violursäure und NaOH besteht, ihr p_H auszudrücken. Durch p_H -Messungen der Lösungen mit NaOH-Ueberschuss, resp. mit Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante würde man wahrscheinlich diese Frage entscheiden können.

C. Versuch einer Auswertung der vorliegenden Ergebnisse

Die langwellige Bande des Violurats in wässriger Lösung wird also durch Salzzusatz in ganz analoger Weise verändert wie die langwellige Bande einer wässrigen Nitratlösung. Der Effekt ist bei der Violuratbande noch stärker. Vielleicht hängt das mit ihrer Lage zusammen. Da sie langwelliger als die Nitratlösung liegt, also eine geringere Anregungsenergie hat, erscheint es plausibel, dass sie leichter deformierbar ist. Die kürzerwellige Bande des zweiwertigen Violurations zeigt mit Salzzusätzen Verschiebungen im gleichen Sinne wie die erste, allerdings in sehr viel geringerem Masse.

Der Effekt steigt offensichtlich mit zunehmender Ladung des Kations und variiert nur sehr wenig von Anion zu Anion.

In Dioxan erscheint die langwellige Bande einer verdünnten Li-diphenylvioluratlösung in sehr ähnlicher Weise verändert wie die einer wässrigen Diphenylvioluratlösung mit LiCl-Zusatz.

Unsere Ergebnisse lassen sich unseres Erachtens durch einen vorwiegend elektrostatischen Einfluss der zugesetzten Kationen deuten. Die Abhängigkeit des Spektrums im Sichtbaren von der Ladung des — edelgasähnlichen — Kations kann anders nicht erklärt werden. Die Wirkung des zweiwertigen SO_4 -Ions ist unvergleichlich geringer und unterscheidet sich kaum von der des Chlorions. Ob es sich um die Bildung diskreter Teilchen handelt, kann allerdings auf Grund des vorliegenden Materials nicht eindeutig entschieden werden. Die Hauptkriterien, die als Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage dienen können, wurden, wie schon in der Einleitung erwähnt, von *v. Halban* und *Eisenbrand*^{2a} angegeben und sind im wesentlichen die folgenden:

Ist das untersuchte Ion ein Anion, so sollten die zugesetzten Kationen das Absorptionsspektrum in qualitativ verschiedener

Weise beeinflussen, während Anionen höchstens einen quantitativen Effekt hervorrufen. Nach *v. Halban* und *Eisenbrand* liegt eine quantitative Aenderung einer Bande durch Salzzusätze dann vor, wenn es möglich ist, für 2 verschiedene Zusätze, die sich in einem Ion unterscheiden, Konzentrationen zu finden, die die gleiche Aenderung des Spektrums bewirken*). Ein anschauliches Beispiel dafür ist die langwellige Nitratbande mit Zusatz von 6 n CaCl_2 und 10 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{Sa}}$.

Für einwertige Kationen konnten wir diesen Punkt nicht in dieser Weise prüfen, da wir aus Löslichkeitsgründen die Konzentration nicht genügend variieren konnten. Was den Zusatz zweiwertiger Kationen anlangt, so ist das obige Kriterium zweifellos erfüllt. Es besteht ein grössenordnungsmässiger Unterschied zwischen dem Einfluss der Kationen und dem der Anionen; die Spektren einer Violuratlösung mit 1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und mit 1 n CaCl_2 -Zusatz sind äusserst ähnlich. Das gleiche gilt für 5 n MgCl_2 - und 5 n $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatz in der Nähe des Maximums.

Wenn sich in einer Lösung der betrachteten Art freie Ionen und Ionendipole befinden, zwischen denen sich ein Gleichgewicht einstellt, so sollten bei einer Aenderung der Zusatzkonzentration alle Spektren durch einen gemeinsamen Schnittpunkt gehen, jedenfalls solange die übrigen Einflüsse noch sehr gering sind verglichen mit dem Kationeneffekt. Dies konnte von *v. Halban* und *Eisenbrand* (loc. cit.) und *Kortuem*²¹ für das Nitration sehr schön gezeigt werden. Leider können wir aber in Bezug auf diesen Punkt keine genauen Angaben machen. Für den Zusatz einwertiger Kationen gilt wieder das oben Gesagte (zu geringe Löslichkeit). Was die zweiwertigen Kationen anlangt, so liegen die untersuchten Banden zu nahe beieinander,

*) «Gleiche Aenderung» kann hier selbstverständlich nur heissen: innerhalb der Fehlergrenzen. Da auch andere Einflüsse (Aenderung der Struktur des Lösungsmittels, Richt-, Dispersions- und van der Waals'sche Kräfte) eine Rolle spielen, die mit Aenderung der Konzentration ebenfalls variieren, werden natürlich bei Steigerung der Messgenauigkeit immer Unterschiede auftreten. Das bedeutet also, dass man im Grunde nur Angaben über Grössenordnungen machen kann, was aber für unsere Diskussion völlig ausreicht.

und ein etwaiger Schnittpunkt befindet sich in der Nähe des — sehr flachen — Maximums, sodass es unmöglich ist, etwas Bestimmtes auszusagen. Wir erhalten ganz sicher keinen gemeinsamen Schnittpunkt im Sichtbaren für 5 n und 8 n MgCl_2 -Zusatz mit dem Spektrum der verdünnten Violuratlösung.

Das überzeugendste Kriterium für die Bildung diskreter Teilchen ist aber zweifellos das folgende: In einem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante wird ein Salz naturgemäss grösstenteils als Ionendipol vorliegen. Hier haben wir es also, wenn auch nicht mit dem «wahren», so doch angenähert mit dem Spektrum der assoziierten Ionen zu tun. Wenn nun ein Vergleich des Spektrums einer wässrigen Lösung mit konzentriertem Salzzusatz grosse Aehnlichkeit, wenigstens dem Sinne nach, mit dem des assoziierten Salzes ergibt, dann handelt es sich sehr wahrscheinlich in erster Näherung um denselben Effekt. In der Tat zeigt die langwellige Bande einer wässrigen Diphenylvioluratlösung mit LiCl -Zusatz grosse Aehnlichkeit mit der des Li-diphenylviolurats in Dioxan.

Neben dem Kationeneffekt spielen sicher auch andere Einflüsse eine Rolle. Ein Beispiel dafür ist der Effekt des KCNS . Aber bei starkem elektrostatischem Effekt sind sie offenbar von untergeordneter Bedeutung. Da Kortuem fast ausschliesslich mit verdünnten Lösungen (angrenzend an das Gebiet der optischen Konstanz) arbeitet, ist es nicht verwunderlich, dass jene anderen Einflüsse bei seinen Untersuchungen stärker in Erscheinung treten.

Unsere Effekte im Ultraviolett unterscheiden sich weitgehend von denen im Sichtbaren. Eine Analogie kann hier vielleicht erwähnt werden: feste Salze mit Ionengitter sollten ein ähnliches Spektrum wie Lösungen in Flüssigkeiten mit kleiner DK zeigen, obwohl sich hier natürlich noch andere Einflüsse geltend machen. Es hat sich nun gezeigt, dass das Spektrum eines festen Salzes häufig dem der Lösung ähnelt, das Maximum aber stark erniedrigt ist. Wenn es erlaubt ist, einen Analogieschluss auf den Vergleich zwischen einer Lösung in einem Lösungsmittel mit kleiner DK und einer wässrigen Lösung anzuwenden, könnte unser Ergebnis für die U. V.-Bande des Li-diphenylviolurats in Dioxan wenigstens eingeordnet werden.

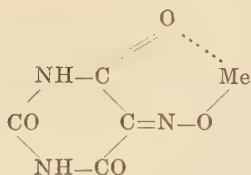
Die langwellige Pikratbande zeigt das gleiche Verhalten in Bezug auf das Maximum²⁹.

Vielleicht wäre es möglich, durch Vergleich der festen Violurate mit ihren Lösungen Näheres zu erfahren. Wir verdanken *Hantzsch*¹⁶ eine umfangreiche Farbtabelle der Salze in festem Zustand und in Lösung. Unsere Ergebnisse stehen völlig im Einklang mit der Tatsache, dass die festen Violurate in so grosser Farbmännigfaltigkeit auftreten. Da das Spektrum des Violurations in Lösung sich durch Zusatz verschiedener Kationen so stark ändert, müssen die festen Violurate besonders auffallende Unterschiede in der Farbe zeigen.

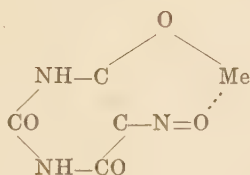
Allerdings unterscheidet sich die rein chemische Theorie von *Hantzsch* wesentlich von unserer Anschauung. Nach *Hantzsch* ist nämlich nicht nur jede chemische Konstitutionsänderung mit einem optischen Effekt — Aenderung des Absorptionsspektrums — verbunden, sondern umgekehrt auch eine Aenderung der Lichtabsorption nur bei einer «chemischen», das heisst Konstitutionsänderung des Moleküls möglich. Zur Erklärung der «Pantochromie» und «Chromotropie» der Violurate (Auftreten verschiedenfarbiger Salze mit verschiedenem und mit gleichem Kation) werden daher verschiedene Konstitutionsformeln herangezogen. Da die Farbe der Salze von gelb bis blau variiert, werden zwei als Innerkomplexsalze formulierte Grundtypen angenommen¹⁵.

Bei der einen (I) soll das Metall durch Hauptvalenz an die Isonitroso-Gruppe, durch Nebervalenz an die C=O-Gruppe gebunden sein.

Die andere Form (II) wird als inneres Komplexsalz der Nitroso-Gruppe angesehen, also mit Enolisierung der benachbarten C=O-Gruppe:



I



II

Da die Nitrosoverbindungen häufig blau sind, wird der Grundform (II) blaue, der Form (I) in Analogie zu anderen farblosen Isonitrosoverbindungen gelbe Farbe zugeschrieben. Die Salze mit dazwischenliegenden Farben repräsentieren danach Mischformen.

Da verdünnte wässrige Violuratlösungen ($c \leq 10^{-3}$) rotviolett gefärbt sind und zwar unabhängig vom Kation, scheint es uns erwiesen, dass für Lösungen die Bildung von Komplexsalzen nicht zutreffen kann. Hingegen lässt sich die starke Panchromie mit Hilfe eines Deformationseffektes gut erklären. Dafür sprechen auch die von *Hantzsch* gefundenen grossen Lösungsmittelleffekte, worauf schon *Ley*²³ hinwies, ebenso die Tatsache, dass bei unvollständiger Dissoziation in nichtwässrigen Lösungen die Farbe je nach dem Kation verschieden ist.

Die Reihenfolge, in der sich bei den verschiedenen Alkalisalzen der Dimethyl- und der Diphenylviolursäure in konzentrierter wässriger Lösung und in Lösungsmitteln mit kleiner DK die Farbe vertieft, ist in beiden Fällen dieselbe und stimmt mit unseren Ergebnissen überein, die wir bei wässrigen Violuratlösungen mit konzentrierten Salzzusätzen fanden:

	konz. wäss. Lösung	konz. Methylalkohol	Phenol	Chloroform
Li-diphenylviolurat	rotviolett	rot	orange	rotorange *)
Na-diphenylviolurat	violettrot	violettrot		
K -diphenylviolurat	violett	blauviolett	rot	orange
Rb-diphenylviolurat	violett	blauviolett		
Cs-diphenylviolurat	violett	blauviolett	rotviolett	blau**)
		Phenol verd.	Phenol konz.	
Li-dimethylviolurat		gelb	orange	
Na-dimethylviolurat		gelborange	rot	
K-, Rb-, Cs-dimethylviolurat		orange	carmoisinrot	

*) Es wäre demnach zu erwarten gewesen, dass die Absorptionsbande unserer Li-diphenylvioluratlösung in Dioxan ebenfalls stärker nach kurzen Wellen verschoben würde. Die Lösung ist aber rosa. Es wird also noch ein besonderer Lösungsmittelleffekt in Phenol und Chloroform anzunehmen sein.

**) Nach *v. Halban* und *Eisenbrand* (loc. cit.) verschieben Rb^+ und Cs^+ die langwellige Absorptionsbande des Nitrats nach Rot.

Ein Deformationseffekt, resp. der bei Bildung von Ionendipolen auftretende Unterschied zwischen konzentrierten Salzlösungen mit verschiedenen Kationen, lässt sich aber überhaupt nicht durch chemische Strukturformeln darstellen. Die chemischen Formeln können naturgemäss nur solche Tatsachen wiedergeben, die zu ihrer Aufstellung geführt haben, und höchstens noch etwa durch die Elektronenformulierung etwas Zusätzliches aussagen.

Es ist naheliegend, die gleiche Deutung als Deformationseffekt auch für die Farbe der festen Violurate anzunehmen. Eine Prüfung der Lichtabsorption der kristallisierten Salze würde zur Klärung dieser Frage beitragen.

Freilich wäre damit das Auftreten von verschieden gefärbten Formen bei demselben Violurat in festem Zustand noch nicht erklärt. (In Lösung kommt Chromotropie nicht vor.) Es könnte möglich sein, dass man es mit verschiedenen Kristallstrukturen zu tun hat, wie zum Beispiel beim 4'-Methyl-2,4,6-trinitrodi-phenylamin, bei dem auch die Lösung der verschiedenen Salze gleichfarbig ist. Eine Untersuchung der Kristallgitter würde diese Frage entscheiden.

Experimenteller Teil

I. Materialien

Für die Versuche wurde Violursäure der Firma Dr. Fränkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide, benutzt. Das Präparat wurde 1–2 mal aus heissem Alkohol umkristallisiert und bei 80–100° C im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so behandelte Violursäure hatte einen gelblichen bis rosa Schimmer. Das gelbliche und das rosa Präparat zeigten innerhalb der Versuchsfehler keinen Unterschied im Spektrum.

Die Diphenylviolursäure wurde im präparativen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Zürich (Prof. Karrer) nach der von *Hantzsch*^{16, 30*)} angegebenen und von ihm zitierten Methode hergestellt.

Zu allen Versuchen in wässriger Lösung wurde das Na-Salz verwandt. Es wurde durch Hinzufügung von NaOH zu einer wässrigen Lösung von Violursäure gewonnen.

Die Zusatzsalze waren «pro analysi» Präparate von Merck und Kahlbaum, resp. wurden aus ihnen hergestellt.

NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, KCl, KNO₃ und KCNS wurden direkt verwandt.

Bei CaCl₂ und MgCl₂ wurde die Konzentration der Präparate durch Titration mit AgNO₃ und KCNS (Volhard, verb. Rothmund) bestimmt.

Mg(NO₃)₂ wurde aus reinem Mg(CO₃)₂ im Ueberschuss und reiner HNO₃ gewonnen. Zu ihrer Konzentrationsbestimmung wurde die Dichte gemessen.

Mg(ClO₄)₂ und Ca(ClO₄)₂ wurden aus Mg(CO₃)₂ respektive Ca(CO₃)₂ und Perchlorsäure dargestellt. Die Konzentration des

*) Für die Herstellung und Ueberlassung der Diphenylviolursäure möchte ich Herrn Professor P. Karrer auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Magnesiums und Calciums wurde gravimetrisch — Mg als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Ca als CaSO_4 — bestimmt.

LiCl wurde aus Li_2CO_3 «reinst» von Hans Heinrich Hütte, Langelsheim, und Salzsäure «zur Analyse» gewonnen.

Um eine Lösung von Li-diphenylviolurat in Dioxan zu erhalten, wurde Diphenylviolursäure in Dioxan mit einem Ueberschuss von Li_2CO_3 über eine Woche geschüttelt und vom Rückstand abgesaugt. Wir verwendeten das gleiche Dioxan wie Dr. Litmanowitsch²⁴.

Die Konzentration unserer wässrigen Violuratlösungen betrug $8 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-5} .

II. Methodik

Für unsere Aufnahmen benutzten wir die folgenden Spektrographen: Im Sichtbaren verwendeten wir einen Zeiss-Gitterspektrographen und einen Prismenspektrographen von Halle. Die Aufnahmen im langwelligen Ultraviolett wurden an einem Hilger E 2 gemacht und im kurzwelligen U. V. an einem Hilger E 370 (Quarzspektrographen). Die Technik des Spektrographierens ist schon früher ausführlich beschrieben worden. Wir verweisen vor allem auf die Dissertationen von B. Szigeti²⁹ und M. Litmanowitsch²⁴.

Autorenregister

- ¹ *F. M. Batson und C. A. Kraus*, J. Amer. chem. Soc. *56*, 2017, 1934.
- ² *N. Bjerrum*, Proc. of the 7th Intern. Congr. of Applied Chem., Sect. X. 1909.
N. Bjerrum, Z. Elektrochem. *24*, 321, 1918.
- ³ *N. Bjerrum*, Kong. Danske Vidensk. Medd. Math. phys. Kl. *7* (Nr. 9) 3, 1926.
- ⁴ *David Davidson und Marston T. Bogart*, Proc. Nat. Acad. Sci. *18*, 490.
- ⁵ *N. L. Cox, C. A. Kraus und R. M. Fuoss*, Trans. Far. Soc. *31*, 749, 1935.
- ⁶ *F. G. Donnan*, Z. phys. Chem. *19*, 465, 1896.
- ⁷ *Satya Prakash und Skhibhushan Dutt*, Proc. Nat. Acad. Sci. India, Vol. *8*, part 2, June 1938.
- ⁸ a) *H. v. Halban und J. Eisenbrand*, Z. phys. Chem. *132*, 401, 1928.
b) *H. v. Halban und J. Eisenbrand*, Z. phys. Chem. *132*, 423, 1928.
c) *J. Eisenbrand und H. v. Halban*, Z. phys. Chem. *146*, 294, 1930.
- ⁹ *K. Fajans*, Trans. Far. Soc. *23*, 357, 1927.
K. Fajans, H. Kohner und W. Geffeken, Z. Elektrochem. *34*, 1, 1928.
K. Fajans, P. Hölemann u. Z. Shibata, Z. phys. Chem. (B) *13*, 354, 1931.
- ¹⁰ *J. Frank und G. Scheibe*, Z. phys. Chem. (A) *139*, 22, 1928.
- ¹¹ *R. M. Fuoss und C. A. Kraus*, J. Amer. chem. Soc. *55*, 21, 1933.
R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. *55*, 476, 1933.
R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. *55*, 1019, 1933.
R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. *55*, 3614, 1933.
- ¹² *J. A. Geddes und C. A. Kraus*, Trans. Far. Soc. *180*, 585, 1936.
- ¹³ *H. v. Halban*, Z. Elektrochem. *34*, 489, 1928.
- ¹⁴ *H. v. Halban und B. Szigeti*, Helv. chim. Acta *20*, 746, 1937.
H. v. Halban und M. Litmanowitsch, Helv. chim. Acta *24*, 38, 1941.
- ¹⁵ *A. Hantzsch*, Ber. *42*, 966, 1909.
A. Hantzsch und P. C. C. Isherwood, Ber. *42*, 986, 1909.
A. Hantzsch und Basile Issaias, Ber. *42*, 1000, 1909.
- ¹⁶ *A. Hantzsch und Robert Robison*, Ber. *43*, 45, 1910.
- ¹⁷ *Hartley*, J. chem. Soc. London *87*, 1796, 1905.

- 18 *G. S. Hooper und C. A. Kraus*, J. Amer. chem. Soc. 54, 2265, 1934.
- 19 *P. C. C. Isherwood*, Dissertation, Würzburg, 1901.
- 20 *G. Kortuem*, Z. phys. Chem. (B) 30, 317, 1935.
G. Kortuem, Z. phys. Chem. (B) 30, 344, 1935.
G. Kortuem, Z. phys. Chem. (B) 31, 137, 1935.
G. Kortuem, Z. phys. Chem. (B) 33, 1, 1936.
G. Kortuem, Z. phys. Chem. (B) 33, 243, 1936.
G. Kortuem, Z. phys. Chem. (B) 34, 255, 1936.
G. Kortuem, Z. Elektrochem. 42, 287, 1936.
- 21 *G. Kortuem*, Z. Elektrochem. 50, 144, 1944.
- 22 *J. Lifschitz und Leon Kritzmman*, Ber. 50, 1719, 1917.
- 23 *H. Ley*, Hdb. d. Physik XXI, 1.
- 24 *M. Litmanowitsch*, Dissertation, Zürich, 1939.
- 25 *R. A. Morton und A. H. Tipping*, J. chem. Soc. London 127, 2514, 1925.
- 26 *H. Schaumann*, Z. Physik 76, 106, 1932.
- 27 *G. Scheibe*, Ber. 59, 1321, 1926.
- 28 *J. Stark*, Phys. Zeitschr. 24, 845, 1913.
- 29 *Bela Szigeti*, Dissertation, Zürich, 1937.
- 30 *M. A. Whiteley*, J. chem. Soc. London 91, 1330, 1907.

Curriculum vitae

Ich wurde am 4. März 1912 in Zürich geboren. Meine Kindheit und Schuljahre verlebte ich in Deutschland, wo mein Vater beruflich tätig war. Im Jahre 1931 legte ich in Berlin an einem Realgymnasium meine Reifeprüfung ab. Im selben Jahre immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich für Chemie. Ich studierte ein Semester in Zürich und die beiden folgenden in Berlin am I. Chemischen Institut (Professor Schlenk). Infolge der unsicheren politischen Lage unterbrach ich im Herbst 1932 mein Studium und verliess bald darauf Deutschland. Erst im Herbst 1934 war ich in der Lage, mein Studium an der Universität Zürich wieder aufzunehmen. Im Jahre 1939 begann ich meine Dissertation in physikalischer Chemie unter der Leitung von Herrn Professor H. von Halban. Infolge des drohenden Kriegseintrittes der Vereinigten Staaten entschloss ich mich 1941, nachdem ich die experimentellen Untersuchungen zu meiner Dissertation beendet hatte, die Schweiz zu verlassen, um meinen Verlobten, der in Amerika lebte, zu heiraten. Erst im Jahre 1947 war es mir möglich, nach Zürich zurückzukehren, um mein Studium abzuschliessen.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren:

Karrer, Schlenk, Schwarzenbach, Waser, Nägeli (Chemie);
von Halban, Riesenfeld (Physikalische Chemie);
Nernst, Meyer, Wentzel, Bär, Zuber (Physik);
Fueter (Mathematik);
Hess von Wyss (Physiologie);
Flaschenträger (Physiologische Chemie);
Schlaginhaufen (Anatomie);
Almasy (Biologische Chemie).

